Postverlagsort Berlin

FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

154. BAND, 1. HEFT

MIT 29 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 19. NOVEMBER 1956)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1957

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Band 154 — **Inhaltsverzeichnis** — Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Pungor, E., und **K. Huber,** Ein einfaches Hochfrequenz-Titriergerät. Mit 5 Textabbildungen 1

Pfeil, D., Beitrag zur Bestimmung des Gesamtkreatinins in Lebensmitteln. Mit 1 Textabbildung 5

Jander, G., und **A. Anke,** Die konduktometrische Fällungstitration des Kaliums mit Natriumtetraphenyloborat $Na[(C_6H_5)_4B]$. Mit 7 Textabbildungen 8

Neeb, R., Die spektralphotometrische Bestimmung des Iridiums mit Tetraphenylphosphoniumbromid. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle III. Mit 3 Textabbildungen 17

Neeb, R., Die spektralphotometrische Bestimmung des Osmiums mit Tetraphenylarsoniumchloird. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle IV. Mit 2 Textabbildungen 23

Böhme, H., und **H.-D. Stachel,** Über die Identifizierung von Mercaptanen durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenyl-schwefel-chlorid 27

Yamaguchi, S., Ein Verfahren der Elektronenbeugung zur chemischen Analyse. Mit 4 Textabbildungen 28

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

154. BAND

MIT 92 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1957

Alle Rechte vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 154. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Agterdenbos, J., Veränderung des optimalen Extinktionsgebietes photoelektrischer colorimetrischer Bestimmungen durch nichtphotometrische Einflüsse. Mit 4 Textabbildungen 401

Berger, W., und **H. Elvers,** Qualitative Kationenanalyse unter Verwendung von Metallindicatoren 114

Bhaduri, A. S., and **Priyadaranjan Rây,** Salicylhydroxamic Acid as an Analytical Reagent. Part II. Colorimetric Estimation of Uranium, Molybdenum, Vanadium and Iron(III). With 3 Figures in the text 103

Bitskei, J., Eine schnelle oxydimetrische Methode zur Bestimmung von Bleidioxyd 259

Böhme, H., und **H.-D. Stachel,** Über die Identifizierung von Mercaptanen durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenyl-schwefel-chlorid 27

Castiglioni, A., und **R. Pilleri,** Papierchromatographischer Nachweis der Saccharose in der Milch 187

Eisenbrand, J., und **D. Pfeil,** Beiträge zur Fluorimetrie. II. Über die Verwendung kurzwelligen Ultravioletts zu analytischen Zwecken. Mit 1 Textabbildung 167

Erdey, L., und **Gy. Svehla,** Bestimmung von Calciumionen durch flammenphotometrische Titration. Mit 6 Textabbildungen 406

Fischer, J., und **G. Kraft,** Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünfwertigen Phosphors. V. Mitteilung. Die Bestimmung der Pyrophosphorsäure — Das Ba-Verfahren. Mit 1 Textabbildung 245

Ganguli, N. C., Paper Disk Electrophoresis in the Determination of Isoelectric Points of Amino Acids. With 1 figure in the text 161

Gašper, T., J. Kolšek und **M. Perpar,** Beitrag zur photometrischen Bestimmung von Penicillin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Mit 4 Textabbildungen 98

Geilmann, W., R. Neeb und **H. Eschnauer,** Beiträge zur Bestimmung von Zink in Mineralen und Hüttenprodukten nach dem Verdampfungsverfahren 418

Jach, Z., J. Pačovský und **M. Svach,** Beitrag zur ascorbinometrischen Cer(IV)-Bestimmung 185

Jander, G., und **A. Anke,** Die konduktometrische Fällungstitration des Kaliums mit Natriumtetraphenyloborat $Na[(C_6H_5)_4B]$. Mit 7 Textabbildungen 8

Keller, W., und **F. Weiss,** Zur polarographischen Bestimmung des Vitamins A in Lebertran. Mit 2 Textabbildungen 241

Krauss, W., H. Caspers und **F. Käsbauer,** Kritische Bemerkungen zur colorimetrischen Bestimmung organischer Substanzen vermittels polarisierter Zustände insbesondere im biologischen Material. II. Mit 2 Textabbildungen 333

Majumdar, A. K., and **M. M. Chakrabartty,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part I. Estimation of Bismuth 262

Majumdar, A. K., and **B. R. Singh,** Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part II. Estimation of Lead. With 1 figure in the text 413

Seite

Mathur, K. C., and **A. K. Dey,** Disodium-1,8-dihydroxy-naphthalene-3,6-disulphonate (Chromotropic Salt) as a Reagent in Inorganic Analysis. Colour Reactions with Metallic Ions 347

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Filterpaper in the Separation of Ions 344

Neeb, R., Die spektralphotometrische Bestimmung des Iridiums mit Tetraphenylphosphoniumbromid. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle III. Mit 3 Textabbildungen 17

Neeb, R., Die spektralphotometrische Bestimmung des Osmiums mit Tetraphenylarsoniumchlorid. Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle IV. Mit 2 Textabbildungen 23

Oelschläger, W., Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Aluminium mit Alizarin S in biologischen und anderen Materialien 321

Oelschläger, W., Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Aluminiumbestimmung durch Auslaugen von Glas und Verunreinigungen der Chemikalien 329

Pfeil, D., Beitrag zur Bestimmung des Gesamtkreatinins in Lebensmitteln. Mit 1 Textabbildung 5

Poddar, S. N., Ortho-hydroxy acetophenone Oxime as an Analytical Reagent. Part I 254

Pungor, E., und **K. Huber,** Ein einfaches Hochfrequenz-Titriergerät. Mit 5 Textabbildungen 1

Sharma, N. N., Cerate-Chromate Oxidimetry. Part I. Oxidation of Carbohydrates 340

Stegemann, H., Gewinnung von schwermetall- und siliciumfreier Flußsäure mit einer Polyäthylenapparatur. Mit 3 Textabbildungen 267

Wehber, P., Chelatometrie. XII. Entametrische Manganbestimmungen 122

Wehber, P., Chelatometrie. XIII. Zur Maskierung von Titan(IV)-Ionen . . 182

Yamaguchi, Sh., Ein Verfahren der Elektronenbeugung zur chemischen Analyse. Mit 4 Textabbildungen 28

Ziegler, M., O. Glemser und **N. Petri,** Die photometrische Bestimmung des Eisens als Tributylammonium-hexarhodano-ferrat(III). Mit 14 Textabbildungen 81

Ziegler, M., O. Glemser und **N. Petri,** Die photometrische Bestimmungsmethode des Eisens mit Tri-n-butylammoniumsalz und 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure. Mit 4 Textabbildungen 170

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse (T. Török; Z. Nagy; R.-Y. Mauvernay) 31

Vakuumspektroskopie (E. Lüscher) 32

Statistische Ermittlung optimaler Bedingungen für die Photometrie (R. Bontemps; G. E. P. Box und K. B. Wilson) 32

Spektrophotometrische Messungen kleinster Flüssigkeitsmengen in Filterphotometern und Monochromator-Spektralphotometern (G. Hansen) . . 32

Übersicht über die Analyse und Herstellung stabiler Isotope (M. Roth) . . 33

Aktivierungsanalyse (G. Keömley; E. N. Jenkins und A. A. Smales; G. J. Atchison und W. H. Beamer; B. D. Pate und L. Yaffe) 33

Elektrolytische Abscheidung von radioaktiven Stoffen (E. Joliot; W. H. Power und J. W. Heyd) 34

Quantitative Analyse von Pulvermischungen mit einem Geiger-Zähler-Röntgendiffraktometer (Y. Hagino, G. Hashizume und S. Takashima) 35

Seite

Fällungschromatographie anorganischer Ionen durch Diffusion in Gele (M. Milone, G. Cetini und F. Ricca; M. Milone u. Mitarb.) 35

Gasanalyse (Symposium über Gaschromatographie; F. van de Craats; M. Dimbat, P. E. Porter und F. H. Stross; A. T. James und A. J. P. Martin; E. M. Fredericks und F. R. Brooks; F. T. Eggertsen, H. S. Knight und S. Groennings; J. Janák; E. Schulek, E. Pungor und J. Trompler; E. Schulek und E. Pungor). Mit 2 Textabbildungen 36

Papierchromatographie (A. Langer; A. Lacourt und P. Heyndryckx). Mit 1 Textabbildung 40

Papierelektrophorese (C. Wunderly; O. Schier; D. Z. Silver und R. Bookman; M. Maki; M. Maki) 41

Schema der qualitativen chemischen Analyse (G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria) 42

Fällung von Sulfiden aus homogener Lösung mit Thioacetamid (E. H. Swift und E. A. Butler) 43

Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie (É. Bányai und L. Erdey; L. Erdey und É. Bányai; L. Erdey und É. Bányai) 43

Trennung und Nachweis von Elementen, deren Chloride mit Äthylacetat extrahierbar sind (R. Vanossi) 44

Neue Titrationsmethoden (H. V. Malmstadt) 46

Anwendung von 0,1 n Natriumhypochlorit- und Natriumthiosulfatlösungen zu oxydimetrischen Bestimmungen in alkalischer Lösung (J. Bitskei; J. Bitskei) 46

Gasometrische Titrationen (O. R. Gottlieb; O. R. Gottlieb) 47

Umschlagsbreiten der „Amphiindicatoren" (G. N. Thomis und A. Z. Kotionis). Mit 1 Textabbildung 47

Verwendbarkeit von Natriumhydrogencarbonat als Urtitersubstanz in der Acidimetrie (A. Desjobert und F. Petek; A. Desjobert und F. Petek) . . 47

Untersuchungen an Nessler-Reagens (P. B. Sarkar und N. N. Ghosh; P. B. Sarkar und N. N. Ghosh) 48

Dichtebestimmung mit der Preglschen Präzisionswägepipette (H. Scheid). 48

Einfache und widerstandsfähige Quarzfadenultramikrowaage (H. Asbury, R. Belcher und T. S. West) 48

Spektralanalyse (H. de Laffolie; N. W. H. Addink; W. Seith und W. Gremm; E. Preuss; K. Pfeilsticker; G. Holdt) 124

Flammenphotometrie (J. Fischer und A. Doiwa; J. H. Edgerton, H. G. Davis, L. C. Henley und M. T. Kelley; I. MacIntyre und J. E. S. Bradley) 126

Gas-Flüssigverteilungschromatographie (L. J. Sullivan, J. R. Lotz und Ch. B. Willingham; H. W. Patton, J. S. Lewis und W. I. Kaye; A. T. James und A. J. P. Martin; A. T. James; A. T. James und A. J. P. Martin; A. T. James; L. Gráf, J. Tóth und I. Göncz; A. D. Davis und G. A. Howard) 127

Mikrogasanalyse (K. Peters). Mit 1 Textabbildung 128

Ionenaustausch (E. Abrahamczik; R. Klement; O.-E. Schultz; Ju. G. Titova; H. Kakihana; M. Fujimoto; M. Fujimoto) 129

Papierchromatographie (G. G. Blake; M. Lederer; M. Lederer; A. E. Steel; J. Michal) 130

Papierelektrophorese (H. Michl; L. Franz; Hanson-Wenzel; M. Maki; M. Maki; J. Sternberg; R. E. Hein, R. E. Clegg, T. J. Clark und R. H. McFarland) 132

Hochfrequenztitrationen (R. Hara und Ph. W. West; R. Hara und Ph. W. West; M. Masui) 133

Seite

Polarographie (I. I. Capiv; J. Doležal; J. Doležal; R. Kalvoda; L. Molnár und K. Molnárová; R. Kalvoda; R. Kalvoda und J. Macků; V. S. Griffiths und W. J. Parker). Mit 1 Textabbildung 133

Anwendung der Massenspektroskopie in der analytischen Chemie (H. Hintenberger; A. V. Grosse, S. G. Hindin und A. D. Kirshenbaum; M. G. Inghram; J. H. Beynon) 135

Verwendung von Alkalihydroxyden bei der Trennung der Kupfer- und Arsengruppe in der qualitativen anorganischen Analyse (A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery und J. Leicester; H. Holness und R. F. G. Trewick; C. F. James und P. Woodward) 136

Analytische Anwendungen von Tetraphenylphosphoniumchlorid (M. Shinagawa, H. Matsuo und H. Nezu; M. Shinagawa, H. Matsuo und R. Kohara) 136

Chelatbildner in der nichtwäßrigen Titrimetrie (B. D. Brummet und R. M. Hollweg) 137

Säure-Basen-Gleichgewichte in Eisessig (I. M. Kolthoff und S. Bruckenstein; S. Bruckenstein und I. M. Kolthoff) 137

Brenzcatechinviolett als Indicator bei chelatometrischen Titrationen (V. Suk und M. Malát; J. Cífka, O. Ryba, V. Suk und M. Malát) 137

Dissoziationskonstanten von 2-Phenyloxin (G. Bocquet und R. A. Pâris) . . 138

Aurintricarboxylate von Aluminium, Eisen und Chrom (M. Bobtelsky und A. Ben-Bassat; M. Bobtelsky) 138

Analytische Anwendung der Reaktionen, bei denen Hexanitrohydrazobenzol auftritt (H. Leemann und E. Grandmougin; A. I. Čerkesov und L. M. Kulberg) 139

Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Komplexen der Äthylendiamintetraessigsäure bzw. Nitrilotriessigsäure (K. L. Cheng und P. F. Lott) . . 139

Untersuchung des Systems Wasserstoffperoxyd-Essigsäure (E. Pungor, J. Trompler, Zs. Remport und E. Schulek; E. Schulek und Mitarb.) . . . 139

Zusammensetzung des leuchtenden Stoffes in einer mit Uran aktivierten Natriumfluoridperle (T. S. Dobroljubskaja) 140

Aufstellen einer mikrochemischen Waage (A. Steyermark, E. D. Ingalls und J. W. Wilkenfeldt) 140

Mikroosmometer (E. L. Forster und J. W. Breitenbach; J. W. Breitenbach und E. L. Forster) 141

Papierchromatographie (M. Potterat; W. Matthias; J. Fellegi und L. Sláma; K. Holzer; N. C. Ganguli) 351

Literatur (G. Kortüm; H. F. Linskens; K. Paech und M. V. Tracey) 430

Spektralanalyse (T. Okada, S. Nakai und T. Kohzuma; T. F. Borovik-Romanova; J. van Calker und R. Wienecke; J. S. Dvořák und J. Mandelík; A. G. Herrmann; R. H. Tyas) 432

Flammenphotometrie (E. Pungor, A. J. Hegedüs, I. Konkoly Thege und E. É. Zapp) 434

Dekantation als Präzisionstechnik in der colorimetrischen Analyse (H. Goldenberg) 435

Spektralphotometrische Analyse (E. Sory; E. Plško und J. Gažo) 435

Anordnung für optische und spektroskopische Untersuchungen (E. Fishman und H. G. Drickamer) 436

Bestimmung von Absorption und Brechungsindex hochabsorbierender Lösungen im Mikromaßstab (G. Svensson). Mit 1 Textabbildung 436

Identifizierung organischer Verbindungen mit dem Mikroskop und der Röntgenstrahlenbeugung (J. Mitchell jr. und A. L. Ryland) 437

Seite

Röntgenspektrometrische Schichtdickenbestimmung von Filmen (H. A. Liebhafsky und P. D. Zemany; H. A. Liebhafsky, H. G. Pfeiffer und P. D. Zemany). Mit 1 Textabbildung 437

Gaschromatographie (A. J. P. Martin und A. T. James; S. Claesson; A. T. James und A. J. P. Martin; N. M. Turkeltaub, O. V. Zolotareva, A. G. Latuchova, A. I. Karymova und Je. R. Kalnina; J. Janák u. Mitarb.) 438

Fällungschromatographie in der quantitativen Analyse (V. D. Kopylova, K. M. Olšanova und K. V. Čmutov; V. V. Oščapovskij) 440

Papierelektrophorese (R. L. Smith; F. V. Flynn und P. de Mayo; J. Enzinger; E. R. Adamik; Saroff) 441

Elektrochemische Titrationen (J.-É. Dubois und W. Walisch; A. Anastasi, U. Gallo, E. Mecarelli und L. Novacic) 441

II. Analyse anorganischer Stoffe

Natrium (A. I. Krupkin und G. A. Lorina; A. I. Krupkin) 49

Maßanalytische Kaliumbestimmung nach Fällung als Kaliumtetraphenyloborat (H. W. Berkhout und G. H. Jongen; H. W. Berkhout und G. H. Jongen) 49

Calcium, Strontium, Barium (M. Bobtelsky und J. Eisenstadter; M. Bobtelsky und Mitarb.; L. Kálmán und Á. Vágó; A. P. Terent'ev, Je. G. Ruchadze und K. I. Litvin; P. J. Elving und R. E. van Atta; A. K. Ghosh und A. B. Ray) 49

Volumetrische Bestimmung von bis zu 40 mg Cadmium und Zink mit Hexacyanoferrat(II) (G. A. Segar; H. Frost) 50

Polarographische Untersuchung der Chlorid-, Bromid- und Rhodanidkomplexe des Cadmiums in absolutem Alkohol (Ja. I. Tur'jan) 51

Charakteristische Mikrokristallreaktionen von Quecksilber, Iridium, Indium, Platin und Gold (B. Berisso) 51

Indium (L. Kosta und J. Hoste; J. Hoste und H. van den Berghe; L. Kosta und J. Hoste; H. M. Irving und F. J. Rossotti; D. F. C. Morris und F. M. Brewer) 51

Bestimmung von Zirkonium im Hafnium (L. S. Gray jr. und V. A. Fassel) 52

Germanium (H. Nishida) 53

Zinn (J. Vulterin und J. Zýka) 53

Bestimmung von Hydrazin und seinen Derivaten (J. Vulterin und J. Zýka) 53

Getrennte Bestimmung von Hydrazin und Ammoniak in Ammoniak-Hydrazin-Komplexverbindungen von Kobalt und Nickel (P. V. Gogorišvili, M. V. Karkarašvili und L. D. Cicišvili) 54

Arsen (Y. Kakita und M. Namiki; Y. Kakita; H. W. Berkhout und G. H. Jongen; H. W. Berkhout) 54

Colorimetrische Bestimmung von Niob mit Tiron (H. Flaschka und E. Lassner) 55

Papierchromatographische Trennung von Niob und Tantal (E. Brunninx, J. Eeckhout und J. Gillis) 55

Potentiometrische Bestimmung von Mangan (I. M. Issa und R. M. Issa) . . . 56

Kupfer (J. C. Baró Graf; R. Kuroda, T. Shimizu und T. Kawashima) 141

Beryllium (E. P. Ožigov und T. I. Vedernikova) 142

Barium (H. Ballczo und G. Doppler; H. Ballczo und G. Doppler; H. Ballczo und H. Muthenthaller; H. Ballczo und W. Schenk; F. de A. Bosch-Ariño und M. Peris-Gómez) 142

Trennung der Seltenen Erden (G. Duyckaerts und J. Fuger) 143

Gallium (J. Korkisch und F. Hecht; R. Klement; I.-M. Ladenbauer, J. Korkisch und F. Hecht; O. Slama und I.-M. Ladenbauer; I.-M. Ladenbauer und O. Slama) 143

Seite

Phosphorsäuren (H. Eschmann und R. Brochon; St.-Chamant und R. Vigier; M. Potterat und H. Eschmann; N. Busch und J.-P. Ebel; J.-P. Ebel und J. Colas; J.-P. Ebel, J. Colas und N. Busch; J.-P. Ebel; M. Shinagawa, J. Takanaka, Y. Kiso, A. Tsukiji und Y. Matama; H. Longenecker; M. Shinagawa, J. Takanaka, Y. Kiso, A. Tsukiji und Y. Matama; B. Sansoni und R. Klement; E. J. Griffith; J. R. van Wazer, E. J. Griffith und J. F. McCullough) 144

Arsen (N. H. Furman und A. J. Fenton jr.; W. D. Cooke, C. N. Reilley und N. H. Furman; C. E. Bricker und P. B. Sweetser) 147

Antimon, Wismut (E. Sudô; E. Sudô; G. Packman und G. F. Reynolds; M. Oosting; H. Bode) 148

Trennung von Niob und Tantal (E. Brunninx, J. Eeckhout und J. Gillis) . . 149

Gasanalytische Bestimmung von Sauerstoff und Stickstoffoxyden (E. Schulek und E. Pungor) 150

Bestimmung kleiner Mengen Schwefel (F. Čůta, M. Hejtmánek und Z. Kučera; C. L. Luke) 150

Sulfat (F. de A. Bosch-Ariño und M. Peris-Gómez; F. de A. Bosch-Ariño und M. Peris-Gómez; M. Bobtelsky und J. Eisenstadter; R. Belcher, A. J. Nutten, E. Parry und W. I. Stephen; R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen; T. Kiba, T. Takagi, Y. Yoshimura und I. Kishi) 151

Molybdän (G. H. Aylward; J. Thanheiser und J. Willems; M. I. Candela, E. J. Hewitt und H. M. Stevens; H. M. Stevens) 152

Nachweis von Uran mit Salicylaldoxim (Gy. Almássy) 153

Bestimmung von Jodat, Jodid, Jod und Cyanoferrat(II) (I. M. Issa und A. A. Abdul Azim; I. M. Issa, R. M. Issa und A. A. Abdul Azim) 153

Bestimmung von Perjodsäure in Gegenwart von Jodsäure (S. Hara) 154

Polarographische Bestimmung geringer Kobaltgehalte neben Nickel (L. Meites; J. I. Watters und I. M. Kolthoff) 154

Nickel (W. Nielsch und L. Giefer; W. Nielsch) 154

Thermogravimetrische Pyrolysekurven der Tetraphenyloborate der Alkalimetalle und des Ammoniums (W. W. Wendlandt) 270

Flammenphotometrische Bestimmung der Alkalimetalle (E. Pungor und E. É. Zapp) 270

Elektrochromatographische Trennung von Alkali- und Erdalkalisalzen (H. Seiler, K. Artz und H. Erlenmeyer; H. Erlenmeyer, H. v. Hahn und E. Sorkin; H. Seiler, E. Sorkin und H. Erlenmeyer) 270

Kalium (H. Flaschka und F. Sadek; C. Tendille; P. Raff und W. Brotz; A. Heyrovský) 271

Selektive Bestimmungsmethoden von Silber und Quecksilber (M. Malínek und B. Řehák) 272

Silber, Jodid (J. Bognár und L. Nagy; J. Bognár und O. Jellinek; J. Bognár und O. Jellinek) 273

Abtrennung von radioaktivem Silber 110 von dem im Reaktor bestrahlten Palladium (F. Sicilio, M. D. Peterson und G. G. Rudolph) 274

Beryllium (R. K. Dutta und A. K. Sen Gupta) 274

Trennung und quantitative Bestimmung von Beryllium, Uran und Titan (J. Michal; J. Michal) 274

Trennung des Calciums und Aluminiums von Eisen durch Ionenaustausch (O. Samuelson und B. Sjöberg). Mit 1 Textabbildung 275

Indium (J. Barlot; L. Treindl; J. Doležal, Z. Šír und K. Janáček; J. Doležal) 276

Bestimmung von Kohlenstoff-14-Dioxyd (J. M. Passmann, N. S. Radin und J. A. D. Cooper) 278

Volumetrische Methode der Cyanidbestimmung (T. Mukoyama) 278

Seite

Bestimmung kleiner Mengen Germanium nach Extraktion mit Methylisobutylketon (P. Senise und L. Sant'Agostino) 278

Störungen der jodometrischen Zinnbestimmung durch Molybdän (R. A. G. de Carvalho; D. A. Lambie und W. R. Schoeller) 279

Blei (Ch. Cimerman und M. Ariel; R. Berg und E. S. Fahrenkamp; Ch. Cimerman und M. Ariel; A. A. Benedetti-Pichler; F. X. Mayer und P. Schweda). Mit 1 Textabbildung 280

Ammoniak (D. Kőszegi und É. Salgó; G. M. Arcand und E. H. Swift; W. J. Ramsey, P. S. Farrington und E. H. Swift; D. Prístavka und V. Krčméry) 282

Sulfat (E. Bakács-Polgár und L. Szekeres; L. Szekeres und E. Bakács-Polgár; J. S. Fritz und S. S. Yamamura; H. J. Keily und L. B. Rogers; H. J. Keily und L. B. Rogers) 283

Papierchromatographische Trennung von Alkalipolythionaten (C. Bighi und G. Trabanelli; T. Murayana) 284

Fluor (S. Megregian; H. H. Willard und O. B. Winter; G. J. Hunter, B. J. MacNulty u. Mitarb.; B. J. MacNulty, G. J. Hunter und D. G. Barrett; S. Megregian; A. D. Horton, P. F. Thomason und F. J. Miller; B. J. MacNulty und L. D. Woollard; B. J. MacNulty, G. J. Hunter und D. G. Barett; J. Coursier und J. Saulnier; S. Lacroix und M. Labalade; S. Megregian; D. H. Wayman; Amer. Soc. Testing Materials; R. C. Specht) 284

Chlor, Brom, Jod (E. P. Przybylowicz und L. B. Rogers; D. D. de Ford und H. Horn) 288

Tüpfelnachweis von Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid nebeneinander (H. Weisz) 288

Eisen (F.-E. Raurich-Sas und M. Castillo-Cofiño; F.-E. Raurich-Sas und M. Castillo-Cofiño; F.-E. Raurich-Sas und M. Castillo-Cofiño; H. Iinuma und T. Yoshimori; P. Schneider und J. Janko; R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla; A. A. Schilt, G. F. Smith und A. Heimbuch) 289

Wasserstoffperoxyd (F. Capitán-García und M. Lachica-Garrido; F. Capitán-García und M. Lachica-Garrido) 352

Kupfer, Nickel (I. P. Alimarin und V. V. Koreneva) 352

Magnesium (K. Győrbiró, L. Poós und J. Proszt; K. Győrbiró und L. Poós) 353

Verbesserung bei der colorimetrischen Magnesium- und Ammoniumbestimmung durch Natriumpolyacrylat (A. Mehlich) 353

Zink (J. R. Wilkinson, E. G. Sheleck und R. K. Sheline; A. Lacourt und P. Heyndryckx; A. Lacourt und P. Heyndryckx; A. Lacourt und P. Heyndryckx; J. A. Hunter und C. C. Miller; C. C. Miller und J. A. Hunter; I. Bozsai) 354

Cadmium (G. S. Deshmukh und M. Venugopalan; N. A. Ramaiah, S. K. D. Agarwal und S. L. Gupta; N. A. Ramaiah, S. K. D. Aharwal und S. L. Gupta; J. L. Barton, H. Bloom und N. E. Richards) 356

Quecksilber (T. Dupuis; Cl. Duval; A. Verdino; M. Bobtelsky und R. Rafailoff; M. Bobtelsky und Mitarb.; M. Bobtelsky und R. Rafailoff) 357

Analyse der Gemische von Borsäure, Eisen- und Aluminiumsalzen (M. B. Ščigol und N. B. Burčinskaja) 358

Bestimmung von Perborat (F. Capitán-García und M. Lachica-Garrido; F. Capitán-García und M. Lachica-Garrido) 358

Analyse von Bortribromid und dessen Additionsverbindungen mit organischen Substanzen (W. J. Schuele, J. F. Hazel und W. M. McNabb) 359

Aluminium (R. M. Paul; M. Theis; C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington; T. Gaspar y Arnal und J. Miner Liceaga; T. Gaspar y Arnal und J. Miner Liceaga) 359

Seltene Erden (L. Holleck und L. Hartinger; L. Hartinger und L. Holleck; R. Rasin-Streden, W. Dauschan und O. Zemek) 359

Seite

Zirkonium, Thorium (S. K. Datta; S. K. Datta; V. I. Kuznecov, L. M. Budanova und T. V. Matrosova) . . . 360

Hydrazin (F. Capitán-García und M. Lachica-Garrido; F. Capitán-García und M. Lachica-Garrido; G. C. Whitnack, J. E. Young, H. H. Sisler und E. St. Clair Gantz) . . . 362

Nachweis von Nitrat (R. Pietsch) . . . 363

Komplexometrische Bestimmung von Phosphorsäure (H. Eschmann und R. Brochon; H. Eschmann und R. Brochon) . . . 363

Arsen (I. M. Issa und I. M. el Sherif; I. M. Issa und R. M. Issa; I. M. Issa und I. M. el Sherif) . . . 364

Selen, Tellur (A. Jílek, J. Vrešťál und J. Havíř; H. W. Wood; H. W. Wood; J. Lautard und L. Pateau) . . . 364

Chrom (F. Capitán-García und M. Lachica-Garrido; C. Bighi; C. Bighi; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih) . . . 366

Trennung und Nachweis von Molybdän und Wolfram nebeneinander (L. C. F. Blackman; H. Weisz) . . . 367

Kobalt (D. Salyer und T. R. Sweet; K. Theurer und T. R. Sweet; J. Michal und J. Doležal; G. Middleton und R. E. Stuckey; R. Paulais; A. Lacourt und P. Heyndryckx; A. Lacourt und P. Heyndryckx) . . . 367

Palladium (M. Ziegler und O. Glemser; M. Ziegler und O. Glemser; G. W. Watt, D. M. Sowards und R. E. McCarley; R. H. Atkinson und Mitarb.; R. N. Rhoda und R. H. Atkinson) . . . 441

Colorimetrische Bestimmung von Osmium(VI) mit 1-Naphthylamin-3,5,7-trisulfonsäure (H. C. Wingfield und J. H. Yoe) . . . 443

Potentiometrische Titration von Iridium (A. Berka und J. Zýka; V. Simon und J. Zýka) . . . 443

Platin (P. Beran und J. Doležal; M. B. Bardin und Ju. S. Ljalikov; M. B. Bardin und Ju. S. Ljalikov) . . . 443

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Mikrobestimmung von Fluor in organischen Verbindungen neben Phosphor und Arsen (R. Belcher und A. M. G. Macdonald; R. Belcher, J. E. Fildes und A. J. Nutten; R. Belcher, E. F. Caldas, S. J. Clark und A. M. G. Macdonald) . . . 56

Mikrobestimmung von Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Arsen in organischen Substanzen (R. Lévy; R. Lévy; R. Lévy; R. Lévy; R. Lévy) . . . 57

Nachweis von Kohlenstoff in organischem Material bei Materialprüfungen (F. Feigl und D. Goldstein; F. Emich) . . . 155

Verwendung von Kupfer bei der Mikro-C-H-Bestimmung (G. Kainz, A. Resch und F. Schöller; G. Kainz). Mit 1 Textabbildung . . . 156

Elementaranalyse von perfluorierten organischen Verbindungen (C. A. Rush, S. S. Cruikshank und E. H. J. H. Rhodes) . . . 156

Schnellverfahren zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogenen, Schwefel und Stickstoff (R. Belcher, G. Ingram und Mitarb.; G. Ingram) . . . 157

Bestimmung von Stickstoff (S. L. Jones und N. R. Trenner; W. Kirsten; A. V. Grosse, S. G. Hindin und A. D. Kirshenbaum) . . . 158

Bestimmung von Phosphor (M. Tanaka und S. Kanamori) . . . 158

Kohlekontaktrohre bei der Sauerstoffbestimmung (W. Schöniger) . . . 158

Mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen (W. Schöniger; W. Schöniger; G. Kainz; G. Brunisholz und J. Michod) . . . 158

Seite

Fluor (G. Kainz und F. Schöller; G. Kainz und Mitarb.; C. Eger und A. Yarden) 159

Bestimmung des Deuteriumgehaltes organischer Verbindungen (N. R. Trenner, B. H. Arison und R. W. Walker; N. R. Trenner, B. H. Arison und R. W. Walker) 369

Kohlenstoffnachweis mittels einer Farbreaktion (B. M. Gladštejn) 370

Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen (W. Kirsten; R. Belcher und A. M. G. Macdonald) 370

Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen (S. Ohashi; T. Kiba und Mitarb.) 370

Halbmikrobestimmung von Schwefel in heterocyclischen organischen Verbindungen (D. Cagniant und P. Cagniant) 371

2. Qualitative und quantitative Analyse

Bestimmung ungesättigter organischer Verbindungen durch Bromierung (R. E. Byrne jr. und J. B. Johnson) 58

Analyse der Gemische von niedrig siedenden Mercaptanen (Thiolen), Schwefelwasserstoff und Disulfiden (J. A. R. Coope und G. J. Maingot; P. Borgstrom und E. E. Reid) 59

Spektrophotometrische Bestimmung von sekundären aliphatischen Aminen (S. J. Clark und D. J. Morgan) 60

Quantitative Bestimmung quaternärer Ammoniumverbindungen (P. A. Lincoln und C. C. T. Chinnick) 60

Colorimetrische Bestimmung aliphatischer α-Nitrohydroxyverbindungen (L. R. Jones und J. A. Riddick) 61

Trennung und Bestimmung geradkettiger gesättigter Monocarbonsäuren mit 1 bis 10 und von Dicarbonsäuren mit 11 bis 16 Kohlenstoffatomen (G. B. Corcoran) 61

Säulenchromatographische Trennung von Fettsäuren für analytische Zwecke (W. Kapitel; G. A. Howard und A. J. P. Martin; A. Claus und F. v. Dreden). Mit 1 Textabbildung 62

Nachweis der Glykole und des Glycerins (T. Boehm und H. Thieme; N. B. Lapkina und V. A. Nazarenko; C. Metayer) 63

Photometrische Bestimmung von 2,4-Diamino-5-phenylthiazol (P. Lundgren) 64

Polarographische Bestimmung von 2-Mercaptobenzthiazol und 2-Mercaptobenzimidazol (M. Fedoroňko und P. Zuman) 65

Literatur (W. Langenbeck) 292

Quantitative Trennung eines Mercaptangemisches aus C_3- bis C_5-Mercaptanen (S. Sunner, K. J. Karrman und V. Sundén; A. T. James und A. J. P. Martin) 292

Bestimmung primärer aliphatischer Amine (F. E. Critchfield und J. B. Johnson) 293

Analyse von Gemischen aus primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen und Ammoniak (F. E. Critchfield und J. B. Johnson) 293

Bestimmung kleiner Mengen von quaternären Ammoniumverbindungen (R. Reiss) 294

Reaktion auf Guanidine, Harnstoff und Thioharnstoff mit Pentacyanoammin-oferrat(III) (W. R. Fearon; P. H. List) 294

Aldehyde und Ketone (M. F. Hawthorne; A. Baeyer und V. Villiger; S. Veibel und I. G. Krogh Andersen; W. M. D. Bryant und D. M. Smith; J. Wanka, M. Jureček und F. Holánek; J. Mitchell jr. und D. M. Smith; V. D. Johnston; J. J. Perret; K. E. Schulte und C. B. Storp; K. E. Schulte und C. B. Storp; K. E. Schulte und C. B. Storp; C. Kleber; J. Hanuš) . . . 295

Bestimmung der Zahl der Carboxylgruppen (E. R. Reichl; E. R. Reichl) 297

Fettsäuren (M. R. Tulus und O. Y. Izgi; A. S. Gupta und J. S. Aggarwal; H. Schlenk und R. T. Holman; E. v. Rudloff) 298

Seite

Bestimmung von α-Ketoglutarsäure (S. Sakurai und K. Sugae; H. A. Krebs) 299
Bestimmung von Polyoxyverbindungen (R. Sargent und W. Rieman III) 299
Papierchromatographische Trennung von Zuckern und Zuckerphosphaten (H. S. Loring, L. W. Levy und L. K. Moos) 300
Trennung von Zuckergemischen (G. Jayme und H. Knolle) 300
Colorimetrische Bestimmung von N-Acetylaminozuckern (D. Aminoff, W. T. J. Morgan und W. M. Watkins; J. L. Reissig, J. L. Strominger und L. F. Leloir) 300
Papierchromatographische Trennung und Bestimmung von Uronsäuren (F. G. Fischer und H. Dörfel; F. G. Fischer und H. Dörfel) 301
Mikroanalytischer Nachweis des Lignins (K. Kratzl) 302
Nachweis und Unterscheidung ein- und mehrwertiger Phenole auf dem Papierchromatogramm (K. Herrmann; E. C. Bate-Smith und R. G. Westall) 302
Selektiver Halbmikronachweis von p-Chlorphenol (K. Praeger) 303
Colorimetrische Mikromethode zur quantitativen Bestimmung von Pentachlorphenol (J. Erkama und A. Laamanen) 303
Nachweis von Aminen und Phenolen (H. Wachsmuth) 304
Polarographische Bestimmung von 2-Cyanopyridin (J. M. S. Jarvie, R. A. Osteryoung und G. J. Janz) 304
Mikrogrammnachweis von 3-Hydroxyflavonen mit aromatischen Diarylborsäuren (R. Neu) 304
Bestimmung organischer Verbindungen in wasserfreiem Medium (I. Gyenes) 371
Nachweis endständiger nichtcyclischer Doppelbindungen (A. Chatterjee und S. G. Majumdar; D. Swern; L. Malaprade) 372
Polarographische Bestimmung von Alkylhydroperoxyden (D. A. Skoog und A. B. H. Lauw-Zecha) 372
Nachweis von Spuren von Äthylalkohol (F. Feigl und C. Stark) 373
Identifizierung von Thioäthern (M. Večeřa und J. Petránek) 373
Bestimmung der Carbonylgruppen (E. E. Vonesch und O. A. Guagnini; O. A. Guagnini und E. E. Vonesch; E. E. Vonesch und O. A. Guagnini; A. Berka und J. Zýka) 374
Polarographische Bestimmung von Mesityloxyd (S. Cabani und L. Lardicci) 375
Chromatographische Trennung der Gemische von gesättigten Fettsäuren (F. A. Vandenheuvel und D. R. Vatcher; F. A. Vandenheuvel und E. R. Hayes) 375
Farbprobe auf Anwesenheit von Glyceriden der Linolensäure in Ölen und Farbreaktion einiger organischer Verbindungen mit Pikrinsäure (T. A. Pcheidze und V. P. Goguadze) 375
Papierchromatographische Trennung von 1-Mono-, 1,3-Di- und Triglyceriden, Cholesterin und Cholesterylestern (J. W. Dieckert und R. Reiser) 376
Trennung und Nachweis von Cyanamid und dessen Derivaten (J. E. Milks und R. H. Janes; H. J. Hübener, F. Bode, H. J. Mollat und M. Wehner) . . . 376
Papierchromatographischer Nachweis von Citronensäure, Aconitsäure und Weinsäure (K. Schreier und W. Hack) 377
Schnellverfahren zur papierchromatographischen Trennung von Kohlenhydraten und verwandten Stoffen innerhalb von 2 Std (H. T. Gordon, W. Thornburg und L. N. Werum; H. T. Gordon und C. A. Hewel) 377
Chromatographische Trennung von sauren Mucopolysacchariden (G. S. Berenson, S. Roseman und A. Dorfman) 377
Farbreaktion von 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol mit Pyridin (V. Šedivec) 378
Bestimmung kleiner Mengen Chlorbenzol in Benzol (V. Šedivec; V. Šedivec) 379
UR-Analyse von Isomerengemischen von Naphthalinmonosulfonsäure und von β-Naphtholmonosulfonsäure (S. Tanaka) 379

Seite

Nachweis und Unterscheidung von Flavonen im Papierchromatogramm (R. Neu; R. Neu) 379

Bestimmung von trans-π-Oxocampher (M. Yamagishi, M. Yokoo und S. Inoue) 380

Qualitativer Nachweis und halbquantitative Bestimmung der Hydrochloride von Aminen (S. dal Nogare; I. M. Kolthoff und P. K. Kuroda) 380

Coulometrische Bestimmung von aromatischen Aminen in Acetonitril (R. B. Hanselman und C. A. Streuli; C. A. Streuli) 380

Identifizierung von Imidazolderivaten mit Hilfe der Papierchromatographie (R. W. Cowgill; B. N. Ames und H. K. Mitchell) 381

Colorimetrisches Bestimmungsverfahren für 2-Hydroxy-4,6-dimethylpyrimidin (C. R. Szalkowski und W. J. Mader) 381

Papierchromatographische Trennung von Pyrimidin-Reduktionsprodukten (R. M. Fink, R. E. Cline, Ch. McGaughey und K. Fink; K. Fink und Ch. McGaughey; R. E. Cline und R. M. Fink) 382

Mikrobestimmung von Harnsäure (C. A. Dubbs, F. W. Davis und W. S. Adams). Mit 1 Textabbildung 383

IV. Spezielle analytische Methode

1. Analyse von Lebensmitteln

Aminosäurebestimmung in Nahrungsmitteln durch Chromatographie an Stärkesäulen (H. Kraut, E. Kofrányi, H. Telschow und M. Weber; W. H. Stein und S. Moore; R. A. Boissonnas). Mit 1 Textabbildung 65

Bestimmung des bitteren Geschmacks in Karotten (E. Sondheimer, W. F. Phillips und J. D. Atkin) 66

Bestimmung der Peroxydzahl in Nahrungsfetten (C. Franzke; C. H. Lea; K. Täufel und H. Rothe; H. Hadorn und R. Jungkunz; B. D. Sully) . . 66

Qualitätsbeurteilung von Schweineschmalz im Hinblick auf den Nachweis von raffiniertem „White Grease" (I. J. B. Roos; P. C. den Herder) 67

Colorimetrische Bestimmung von Eisen- und Kupferspuren in Olivenöl (A. Vioque und M. del Pilar Villagrán) 67

Milchuntersuchung (J. Effern; E. Müller; R. Schober und H. Hetzel; A. Hiller, R. Greif und W. Beckmann; F. Roland) 68

Ermittlung des Ergosteringehaltes von Hefe unter weitgehender Ausschaltung der durch andere Sterine verursachten Fehler (O. Hummel) 69

Bestimmung von Carnosin in Fleischextrakten (P. Tempus und O. Högl; H. Sulser) 70

Vitamine (W. G. Scott und R. J. Taylor; J. Boldingh und J. R. Drost; M. Z. Barakat, S. K. Shehab und M. M. El-Sadr; W. Feldheim; H. Koch und W. Ponsold; M. Furter und R. E. Meyer; V. Sathe, J. B. Dave und C. V. Ramakrishnan) 71

Festigkeitsmessungen an Lebensmitteln (N. Wolodkewitsch) 304

Bestimmung von Spurenelementen in Nahrungsmitteln (L. Truffert) 305

Bestimmung der Rohfaser in Futter- und Nahrungsmitteln (M. Gilly) 305

Spektrophotometrische Bestimmung von Sorbinsäure in verschiedenen Lebensmitteln (F. H. Luckmann und D. Melnick; D. Melnick und F. H. Luckmann) 305

Bestimmung von Glucose, Maltose, Dextrinen und sonstigen vergärbaren Oligosacchariden (K. Täufel und K. Müller; S. C. Pan, L. W. Nicholson und P. Kolachow) 306

Qualitative Prüfung der für die Schönung von Getränken verwendeten Gelatinen (H. Rentschler und F. Hauser; H. Trunkel) 307

Bestimmung des Glycerins in Traubensaft, Wein und Dessertwein (H. Grohmann und F. H. Mühlberger; O. Reichard und H. Gspahn) 307

Seite

Nachweis von Thujon in alkoholischen Getränken (B. R. Cortina und A. L. Montes) 308

Nachweis einiger unzulässiger Zusätze in Kornbranntwein (W. Deckenbrock; K. G. Bergner und H. Sperlich; H. Grohmann und F. H. Mühlberger; L. Acker, W. Diemair und D. Pfeil) 308

Schnellbestimmung des Ölgehaltes und der Jodzahl von ölhaltigen Samen (A. R. S. Kartha, A. S. Sethi und K. C. Gulati) 309

Schnellbestimmung von nichtkonjugierten Doppelbindungen in ungesättigten Fetten und Ölen unter Verwendung von Hypochloritreagens (S. Mukherjee) 309

Bestimmung der wahren Jodzahl von Ölen mit konjugierten Doppelbindungen (R. B. Chowdhury und S. Mukherjee; S. Mukherjee) 310

Nachweis von Spuren von Eisen, Kupfer, Mangan und Nickel in Nahrungsfetten (K. Täufel und K. Romminger) 310

Nachweis fettlöslicher synthetischer Farbstoffe und des Annatto-Farbstoffs in Margarine (F. Hoeke und H. Onrust; W. Lindberg) 311

Bestimmung der Soxhlet-Henkel-Zahl (Deutsche Methodenkommission zur Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Milch und Milchprodukte) 311

Bestimmung der Konzentration von freien Calcium-Ionen in Milchultrafiltraten (W. Th. G. M. Smeets; G. Schwarzenbach, W. Biedermann und W. E. Bangerter) 311

Mikrochemische Jodbestimmung in Milch und Milchprodukten (H. Hänni; D. S. Riggs und E. B. Man; G. Endres und L. Kaufmann; M. K. Zacherl und W. Stöckl) 312

Colorimetrische Bestimmung von Milchproteinen (R. Schober und H. F. Hetzel; E. Böhle und H. Fischer) 313

Rasche und genaue Methode zur Bestimmung der fettfreien Milchtrockensubstanz in Eiscreme (B. Crowhurst) 313

Natriumbestimmung in Käse (F. Th. van Voorst; F. Th. van Voorst) 313

Identifizierung von Saccharin (M. Klostermann und K. Scholta; T. Brouwer) 314

Vitamine (S. S. Schiaffino, H. W. Loy jr., O. L. Kline und L. S. Harrow; H. N. Ridyard; Analytical Methods Committee; J. E. Ford; W. Friedrich, G. Gross und K. Bernhauer). Mit 1 Textabbildung. 314

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Eisen, Stahl (C. O. Ingamells; M. Jean; W. T. Elwell und H. N. Wilson; I. Bozsai und E. Kopócsy) 72

Volumetrische Bestimmung von Silber in Kupfer-Silbermischungen mit mehr als 50% Kupfer (R. P. Shukla und R. P. Bhatnagar; Bafna, Pai und Shah) 75

Flammenphotometrische Bestimmung von Lanthan, Eisen uud Magnesium im Uran (J. F. Possidoni-de-Albinati) 75

Berylliumbestimmung in Beryll (J. B. Pollock; G. H. Osborn und W. Stross) 76

Bestimmung von Quarz und Feldspat im Kaolin mittels Röntgenstrahlen (M. Abbad-y-Berger und F. Gómez-Ruimonte) 76

Bestimmung von Wasser in 1,1-Dimethylhydrazin und in Hydrazin durch eine Hochfrequenzmethode (R. D. Weaver, G. C. Whitnack und E. St. Clair Gantz; Ph. W. West, T. Robichaux und T. S. Burkhalter; Ph. W. West, P. Senise und T. S. Burkhalter) 76

Nachweis oder halbquantitative Bestimmung von Anilindämpfen in Luft (W. A. Riehl und K. F. Hager) 188

Mikrobestimmung verschiedener Schwefelverbindungen in Gasen, flüssigen oder festen Stoffen (H. Stratmann; H. Stratmann) 189

Seite

Wasser (R. W. Hummel und A. A. Smales; J. Haslam und N. T. Wilkinson; N. G. Cassidy; B. Nietsch) 189

Bestimmung von Submikrogrammengen Natrium in Lithiummetall mittels Aktivierungsanalyse (A. A. Smales und B. A. Loveridge) 191

Bestimmung von Kohlenstoff in Kupfer und Kupferlegierungen (J. Fischer und W. Schmidt; J. Fischer und W. Schmidt) 192

Polarographische Bestimmung von Spuren der Metalle Bi, Fe, Pb, Sb, Ni, Co und Mn in Raffinadekupfer (A. J. Eve und E. T. Verdier) 193

Bestimmung von Verunreinigungen in Wolframmetall (R. H. A. Crawley; A. R. Gahler; R. H. A. Crawley und M. L. Aspinal; G. F. Smith, W. H. McCurdy und H. Diehl) 193

Bestimmung von Aluminium und Calcium in metallischem Nickel (S. Yokosuko) 195

Aluminiumbestimmung nach der Benzoatmethode (A. I. Ponomarev und A. Ja. Seskolskaja) 195

Spektrographische Siliciumbestimmung in Gesteinen (J. W. Anthony, R. J. Chandler, W. B. Huckabay und Ch. T. Kenner) 195

Bestimmung von Zinnspuren in Silicatgesteinen, Eisenmeteoriten und Sulfiden (H. Onishi und E. B. Sandell; D. Kenyon und T. C. J. Ovenston; M. Farnsworth und J. Pekola; J. A. Scherrer) 196

Mikrobestimmung von Thorium in Gesteinen und Ablagerungen (M. Ishibashi und S. Higashi; M. Ishibashi und S. Higashi) 198

Uranbestimmung in Gesteinen (R. F. Cellini und J. A. López) 198

Bestimmung von metallischem Nickel neben seinen Oxyden (C. Ek) 198

Spektralanalyse von Pyrit und Kupferkies (F. Hegemann, C. v. Sybel und G. Wilk; F. Hegemann und C. Leybold; N. W. H. Addink) 199

Bestimmung des Gesamtschwefels in Zement, Pigmenten, Gummiwaren (S. Hirano, M. Kurobe und F. Ito; M. Goehring und I. Darge; O. Samuelson; S. Hirano und M. Kurobe) 200

Gasvolumetrische CO_2-Bestimmung in Carbonaten (S. Abe und B. Shima) 200

Spektrochemische Bestimmung an Tonen und Schamotten (G. Hartleif und H. Kornfeld) 200

Bedingungen für eine einwandfreie Analyse von käuflichen Aluminiumsulfat (A. Mendelowitz) 201

Bestimmung der Bodenfeuchte (H. Buschmann) 201

Bestimmung der Spurenelemente in Böden, Pflanzen usw. (H. Schülle) . . . 202

Bestimmung von Spuren Bor (R. L. Grob und J. H. Yoe) 202

Serienmäßige Schnellbestimmung der leicht löslichen Bodenphosphate und Phosphorsäureester im Boden (C. Ferrari) 203

Bestimmung der Cellulaseaktivität in Böden und Düngern (L. Márkus; L. Márkus) 203

Flammenspektrometrische Bestimmung von Kalium, Calcium, Magnesium und Natrium in Pflanzenasche; Gesamtstickstoffbestimmung durch Mikrodestillation (E. Bovay; Ch. Zinzadze) 204

Komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in pflanzlichem Material (A. M. Smith und E. S. R. McCallum) 204

Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Pflanzen (R. G. Hemingway) 205

Bestimmung der Rückstände organischer phosphorhaltiger Insecticide in pflanzlichem Material (I. Otter; I. Berenblum und E. Chain) 205

Spektrochemische Bestimmung von Bor in Kohle und Graphit (C. Feldman und J. Y. Ellenburg) 206

Spektroskopische Bestimmung des Borgehaltes von Gasruß (Z. Nagy) . . . 206

Bestimmung kleiner Uranmengen in Kohlen (Cs. Újhelyi) 206

Seite

Bestimmung löslicher und unlöslicher Verharzungsprodukte in Brennstoffen (H. S. Knight, T. Skei, S. Groennings und A. C. Nixon) 207

Einfache Raman-Anordnung und ein Verfahren zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen (P. Szolcsányi; M. R. Fenske u. Mitarb.) 208

Destillation von Petroleumprodukten in Mengen von 0,8—1 ml zur Analyse (A. R. Javes, C. Liddell und W. H. Thomas). Mit 2 Textabbildungen . . . 208

Bestimmung des Gehaltes von Gasolin an gesättigten C_6-C_8-Naphthenen (J. C. S. Wood, A. Sankin und C. C. Martin; S. S. Kurtz jr. und A. L. Ward) . . 209

Bestimmung der C_6- und C_7-Naphthene in katalytisch verbesserten Ölen (C. C. Martin und S. S. Kurtz jr.) 210

Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen durch Carbamidaddukte (M. Freund und J. Báthory; M. F. Bengen; W. Schlenk) 210

Bestimmung von Spuren von Benzol und Toluol nebeneinander (W. Hancock und E. Q. Laws; J. V. Janovsky) 211

Bestimmung von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen (R. B. Jacobs, L. G. Lewis und F. J. Piehl; V. N. Smith und J. W. Otvos) 212

Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Petroleumdestillaten (R. W. King und W. B. M. Faulconer; J. Holowchak, G. E. C. Wear und E. L. Baldeschwieler) 212

Bestimmung von Kohlenoxysulfid in raffinierten Petroleumgasen (F. J. O'Hara, W. M. Keely und H. W. Fleming; R. E. Snyder und R. O. Clark) 212

Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlenwasserstoffen (B. H. Eccleston und M.L. Whisman) 213

Verbrennungsmethode zur Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes in Gummi (B. B. Bauminger; R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen; B. B. Bauminger) 214

Bestimmung von Formaldehyd in Catgut (D. H. S. Forbes, J. Hunter und P. Lawrie) 214

Bestimmung des Cellulosegehaltes von Viscose (T. Takeuchi und E. Nakamura; G. Porrvik) 215

Erkennung des Härtungsgrads von wärmehärtbaren Epoxyharzen (H. Dannenberg und W. R. Harp jr; G. Kink) 215

Bestimmung von Phenol in Methylmethacrylat (T. Takeuchi, M. Furusawa und Y. Takayama) 216

Ermittlung des restlichen Monomeren in Polymethylmethacrylat (Y. Takayama) 216

Bestimmung von Methylolgruppen in Phenolharzen (R. W. Martin; G. A. Stenmark und F. T. Weiss; J. Mitchell jr., D. M. Smith und W. M. D. Bryant) 216

Papierchromatographischer Nachweis von Polyamidfasern im Gemisch mit tierischer Wolle (H. H. Bühler und H. Zahn; H. Zahn) 217

Ermittelung des Silicongehalts von Geweben (G. M. Petty) 217

Bestimmung kleiner Mengen Orthotrikresylphosphat in technischem Trikresylphosphat (M. Feuersenger; H. Stoltenberg) 217

Bestimmung von Triphosphat in technischem Natriumtriphosphat und in Reinigungsmitteln (H. J. Weiser jr; J. T. R. Andrews; J. B. Martin und D. M. Doty; L. T. Jones; W. Dewald und H. Schmidt) 218

Bestimmung von freien und gebundenen Fettsäuren in Trockenreinigungsmitteln (S. C. Mitchell und E. J. Davies) 219

Nachweis von Spuren Quecksilber in Futtermitteln (A. Bollmann und R. Basser) 219

Bestimmungsmethoden für Vitamin A in Handelsfuttermitteln (J. Brüggemann und J. Tiews) 220

Bestimmung der Vitamin B_{12}-Aktivität in Futtermitteln (D. H. Shrimpton; C. A. Denton, R. J. Lillie und J. R. Sizemore) 220

Seite

Literatur (Ch. M. Dozinel) 316

Bestimmung von Spuren Wismut und Kupfer in Silber (M. Ishibashi, T. Fujinaga und M. Sato) 317

Bestimmung von Verunreinigungen in Germanium (A. A. Smales und B. D. Pate; G. Szekely; G. H. Morrison und J. F. Cosgrove) 317

Bestimmung von Wasserstoff in metallischem Titan (R. K. Young und D. W. Cleaves) 317

Bestimmung kleiner Mengen Hafnium in Zirkonium durch Röntgenstrahlen-Fluorescenzanalyse (J. Despujols und D. Lumbroso) 318

Eisen, Stahl (H. Malissa; W. Koch u. Mitarb.; S. Arribas-Jimeno und G. Ortiz-Redondo; W. Geller, K. Bungardt und P. Hammerschmid; B. Bagshawe und R. H. Pinder; M. Jean; M. Jean; S. Wakamatsu; F. Cassy; P. Dickens und G. Maassen) 318

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Ultrarotspektroskopie in der pharmazeutischen Analyse (T. Canbäck) 221

Anwendungen der Papierchromatographie und Papierelektrophorese zur Untersuchung von Arzneimitteln pflanzlichen Ursprungs (R. Paris) 221

Anwendung der quantitativen oscillographischen Analyse in der Pharmazie (R. Kalvoda; R. Kalvoda und J. Macků; R. Kalvoda) 221

Wasserbestimmung in Drogen nach der Methode von Karl Fischer (G. J. Mulder und J. A. C. van Pinxteren; J. Mitchell jr., W. M. D. Bryant und D. M. Smith; G. Wernimont und F. J. Hopkinson) 222

Bestimmung des Estergehaltes von Salpetrig- und Salpetersäureestern (J. Büchi und R. Alther) 223

Sulfatbestimmung in Heilmitteln (J. S. Faber) 223

Bestimmung einiger pharmazeutisch benützter Aldehyde und Ketone (A. Berka und J. Zýka) 223

Bestimmung von Cineol in ätherischen Ölen und pharmazeutischen Präparaten (A. L. Montes; Cocking; E. W. Martin und J. W. Harrison; W. P. H. van den Driessen-Mareeuw) 224

Bestimmung von Acetylmethionin (J. Bednář) 224

Digitalis-Glykoside (F. H. L. van Os und D. H. E. Tattje; D. H. E. Tattje und F. H. L. van Os; A. Stoll und W. Kreis; D. H. E. Tattje; D. H. E. Tattje und F. H. L. van Os; D. H. E. Tattje; D. H. E. Tattje; J. Richter; C. Wolfgramm und F. Weiss) 224

Nachweis von Nicotin in kleinsten Tabakmengen (P. Luis und J. B. Niederl; P. Luis). Mit 1 Textabbildung 225

Oscillopolarographische Untersuchungen über die Bestimmung von Alkaloiden (V. Parrák; V. Parrák) 226

Papierchromatographischer Nachweis der Tropasäure (H. Schindler und M. Herb; K. Jentzsch; R.-I. Cheftel, R. Munier und M. Macheboeuf) 226

Mutterkornalkaloide (J. Kolšek; I. Gyenes und K. Szász; I. Gyenes; Ceriotti) 227

Bestimmung von Isolysergsäurehydrazid (I. Gyenes) 228

Mikrochemische Identifizierung von Lokalanaesthetica (E. G. C. Clarke; E. G. C. Clarke und M. Williams) 228

Anwendung polarographischer Methoden in der Arzneimittelkontrolle (J. Volke und B. Novotný; R. Kalvoda) 444

Titration von Drogen und Chemikalien in nichtwäßriger Lösung (T. Kashima und K. Kanō) 445

Untersuchungen von Kautschuk für den pharmazeutischen und medizinischen Gebrauch (L. Ruoss) 445

Prüfung von Verbandstoffen (P. Gebert) 446

Seite

Komplexometrische Bestimmung von Metallen in Arzneimitteln (J. S. Faber; J. S. Faber; W. Biedermann und G. Schwarzenbach; J. S. Faber; J. S. Faber; J.-A. Gautier und E. Leroi; K. ter Haar und J. Bazen; H. Flaschka und H. Abdine; V. Suk, M. Malát und O. Ryba; K. E. Grönkvist; M. Malát, V. Suk und O. Ryba; H. E. Brookes und C. A. Johnson; V. Suk, O. Koldinský und M. Malát; M. Malát, V. Suk und O. Ryba) 446

Charakterisierung einiger Lokalanaesthetica (E. Hannig und W. Karau; E. Hannig; H. Bräuniger und H. W. Raudonat; H. Franke) 448

Bestimmung des Lokalanaestheticums Tetracain (O. Hrdý und A. Šlouf) . . . 448

Digitalisglykoside (J. Tuzson und G. Vastagh; R. Tschesche, G. Grimmer und F. Seehofer; D. Lawday; K. B. Jensen; G. Vastagh und J. Tuzson; K.-H. Boltze und G. Wendschuh) 449

Trennung der Senfölglucoside durch absteigende Papierchromatographie (O.-E. Schultz und W. Wagner; O.-E. Schultz und R. Gmelin; O. E. Schultz und W. Wagner) 451

Alkaloide (O.-E. Schultz und D. Strauß; B. C. Bose, H. N. De und I. H. Dalal; E. Steinegger und F. Ochsner; E. Steinegger und F. Ochsner; E. Steinegger und F. Ochsner; E. Steinegger und G. Phokas; R. Munier und M. Macheboeuf; W. C. Evans und M. W. Partridge; H. King und L. Ware; K. Jentzsch; B. Budéšínský und E. Vaníčková; A. Bettschart und H. Flück; P. Mathes und W. Klementschitz; R. Munier und M. Macheboeuf; R. Munier; G. Dušinský; J. Holubek; S. Pfeifer und W. Keller; F. Machovičová; K. Macek, A. Černý und M. Semonský; K. Macek, A. Černý und M. Semonský; P. Horák und S. Kudrnáč; J. Tuzson; K. Macek, A. Černý und M. Semonský; M. Karmazín und J. Böswart; D. Banes und J. Carol; W. V. Eisenberg und A. E. Schulze) 451

4. Analyse von biologischem Material

Quantitative Auswertung von Papierelektropherogrammen von Serumproben (J. A. Owen; G. T. Franglen; G. S. Boyd) 228

Elektrophoretische Untersuchung von Hühnerblut (V. L. Johnson und J. S. Dunlap) 229

Komplexometrische Calciumbestimmung in biologischen Flüssigkeiten (D. Davidsson) 229

Bestimmung von Calcium, Magnesium, Zink und Eisen in tierischem Gewebe (R. Hamm; S. L. Bandemer und P. J. Schaible) 229

Quantitative Trennung und Identifizierung einiger biogener quaternärer Ammoniumbasen (S. Friedman, J. E. McFarlane, P. K. Bhattacharyya und G. Fraenkel; G. Fraenkel) 230

Blutjodbestimmung (H. Spitzy und H. Lieb; E. Klein; E. Klein) 230

Bestimmungsmethode von eiweißgebundenem radioaktivem Jod mit einem Anionenaustauscher (L. Zieve, W. C. Vogel und A. L. Schultz) 231

Spektrochemische Bestimmung von Spurenmengen von Kobalt in tierischem Gewebe (R. G. Keeman und J. F. Kopp; B. E. Saltzman) 231

Papierchromatographische Trennung von 1- und 2-Glycerophosphat (W. Dierick, J. Stockx und L. Vandendriessche; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; F. M. Huennekens, D. S. Hanahan und M. Uziel) 232

Bestimmung der Hexosen im Bindegewebe und dessen Hydrolysaten (R. E. Glegg) 232

Fluorimetrische Bestimmung von 6-Äthoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylchinolin in biologischem Material (E. M. Bickoff, J. Guggolz, A. L. Livingston und C. R. Thompson) 233

Bestimmung der Gesamthämoglobinkonzentration im Plasma (K. B. McCall) 234

Elektrophorese der Lipoproteide (W. Geinitz) 234

Bestimmung der γ-Globuline im Serum (M. Keler-Bačoka) 234

Seite

Bestimmung von Plasmaheparin (H. Engelberg, A. Dudley und L. Freeman) 235

Bestimmung von Adrenalin plus Noradrenalin in Gewebsstücken (J. M. B. Bloodworth jr., und E. van Haam; W. R. Bloor und S. S. Bullen) 235

Aminosäuren (G. Gorbach, H. Demmel und S. Gräsböll; A. Saifer und I. Oreskes; A. Saifer und I. Oreskes; G. Zweig; E. Kawerau und Th. Wieland; K. Krishnamurthy und M. Swaminathan; E. F. McFarren; A. Lacourt, N. Delande und G. Depaduwa; A. Lacourt u. Mitarb.; J. W. Janus; H. T. Macpherson; J. B. Jepson und I. Smith; J. P. E. Human und S. J. Leach; S. Lissitzky und G. Laurent; M. Mortreuil und Y. Khouvine; E. Work; L. Genevois und J. Baraud). Mit 2 Textabbildungen 236

Immunoelektrophoretische Analyse (P. Grabar) 383

Quantitative spektrographische Untersuchungen an einzelnen Strukturelementen von Zellen und Zellkernen (T. Caspersson) 384

Photometrische Kupferbestimmung im Serum mit Diäthyldithiocarbaminat (I. Ruždić und K. Blažević) 384

Mikrobestimmung von Serumcalcium (H. C. Leifheit; E. P. Clark und J. B. Collip) 385

Bestimmung von Calcium und Magnesium in Aschen von Geweben (R. L. Griswold und N. Pace) 385

Photometrische Bestimmung von freiem α-Aminostickstoff (E. C. Cocking und E. W. Yemm; H. Kalant) 386

Papierchromatographische Trennung der jodhaltigen Verbindungen der Schilddrüse nach der Rundfiltermethode (K. P. Chakraborty und N. C. Ganguli; N. C. Ganguli; S. Lissitzky; J. Gross) 386

Direkte in vivo-Bestimmung von Gesamtfett mit Hilfe von ^{85}Kr (D. Davidsson, I. MacIntyre, A. Rapoport und J. E. S. Bradley; G. T. Lesser, A. G. Blumberg und J. M. Steele) 387

Mikrobestimmung von α-Ketosäuren im Gehirn (E. Robins, N. R. Roberts, K. M. Eydt, O. H. Lowry und D. E. Smith) 387

Abtrennung von Peptiden aus salzhaltigen Lösungen (N. Haugaard und E. S. Haugaard; M. E. Carsten) 388

Lipoproteinwanderung bei der Elektrophorese (A. Comfort) 388

Zweidimensionale Zonenelektrophorese für Mucoproteide im Serum und Harn (R. L. Markham) 388

Bestimmung des Blutzuckers (F. Lohss) 388

Nachweis und Bestimmung von Sorbose im Blut und Harn (K. Täufel und K. Müller; M. Somogyi; A. L. Raymond und J. G. Blanco) 389

Turbidimetrische Bestimmung von Hefe-Mannan bzw. Glykogen (J. A. Cifonelli und F. Smith; W. N. Haworth, E. L. Hirst und F. A. Isherwood; M. Adbel-Akher und F. Smith) 389

Turbidimetrische Bestimmung der Gelatine in biologischem Material (T. I. Přistoupil, V. Tomanová und J. Nikl; Ch. Rogers) 390

Papierchromatographische Isolierung und quantitative Bestimmung von Glucosamin und Galaktosamin aus Hydrolysaten von Chitin (F. G. Fischer und H. J. Nebel; F. G. Fischer und H. Dörfel) 391

Quantitativ-maßanalytische Bestimmung des Antibioticums Chloramphenicol (W. Awe und H. Stohlmann) 391

Chromatographie der Ellagsäure (E. C. Bate-Smith; E. C. Bate-Smith) . . . 391

Absorptionsspektren von Steroiden (W. J. Nowaczynski und P. R. Steyermark) 392

Deuterisierung von Steroiden und deren Verwendung in Isotopenverdünnungsanalysen (S. L. Jones, I. D. Robinson, B. H. Arison und N. R. Trenner; D. K. Fukushima und T. F. Gallagher; N. R. Trenner, B. H. Arison und R. W. Walker) 392

Seite

Elutionschromatographische Trennung und direkte colorimetrische Bestimmung von freiem und verestertem Cholesterin in Organ- und Serumfetten (H. Schön und F. Gey) 393

Bestimmung von Desoxycholsäure und Cholsäure (M. Lambiotte; K. Kaziro und T. Shimada; R. Gregory und T. A. Pascoe) 393

Elektrophoretische Trennung der Konstituenten von Gallensaft (P. Dessi und T. Franco) 394

Identifizierung und Isolierung von Androsteron aus peripherem menschlichem Blut (C. J. Migeon; C. J. Migeon und J. E. Plager; I. E. Bush; K. Savard; C. J. Migeon und J. E. Plager) 394

Übersicht über die chemischen Bestimmungsverfahren von Harncorticosteroiden (R. Borth) 395

Chromatographische Adsorptionsmethode zur quantitativen Bestimmung und Trennung von Oestron, Oestradiol und Oestriol im Urin (E. A. Kakuškina und V. G. Orlova) 395

Verteilungschromatographische Trennung von Oxytocin und Vasopressin (P. G. Condliffe; O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr und R. J. Randall) 395

Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid in Körperflüssigkeiten (H. Harting und P. v. Gerzanits). Mit 1 Textabbildung 396

UR-Bestimmung von Desoxyribonucleinsäure (H. P. Schwarz, R. Childs, L. Dreisbach und S. V. Mastrangelo) 396

Bestimmung von Pipecolinsäure in biologischem Material (O. O. Silberstein, R. W. Adjarian und J. F. Thompson) 396

Qualitative und quantitative Bestimmung von Diphenylpiperidino-äthylacetamid-brommethylat (A. Häussler) 397

Spektrophotometrische Bestimmung von Kreatin-Phosphokinase und Myokinase in stark verdünnten Gewebehomogenaten (I. T. Oliver; A. Kornberg; B. L. Horecker und A. Kornberg; C. S. Hanes und F. A. Isherwood) . . . 398

Aminosäuren (G. Gorbach und H. Demmel; G. Gorbach; D. Kaláb; R. A. Clayton; I. Göllner; F. Sanger; A. Drèze und W. S. Reith; A. Drèze und W. S. Reith; M. Beck und J. Császár; S. Kuk-Meiri und N. Lichtenstein; H. Sachs und E. Brand; S. Hestrin; A. Zamir und N. Lichtenstein; P. Morries und R. E. Stuckey; R. Kuhn, L. Birkhofer und F. W. Quackenbush; A. Holasek, H. Lieb und W. Merz; T. Noto und M. Matsuoka; G. D. Miller, J. A. Johnson und B. S. Miller; S. Moore und W. H. Stein; H. Frank und H. Petersen; S. Edlbacher; S. Edlbacher, H. Baur, H. R. Stachelin und A. Zeller; H. Baur). Mit 2 Textabbildungen 459

5. Toxikologische Analyse

Anwendung mikrochemischer Methoden in der Kriminalistik (F. X. Mayer; J. T. Walker; S. Odén und V. v. Hofsten) 77

Anwendung mikrochemischer Methoden in der forensischen Chemie (L. L. Vagnina; S. Smith und I. Glaister) 78

Chromometrischer Kohlenoxydnachweis (V. Sachs). Mit 1 Textabbildung . . 78

Toxikologischer Nachweis einiger neuer Arzneimittel der Barbitursäuregruppe und barbitursäureähnlichen Verbindungen (J. Bäumler; G. Florence; J. J. L. Zwikker; J. Grossfeld) 79

Toxikologischer Nachweis der Barbiturate mittels Papierchromatographie (M. Ledvina, B. Chundela, B. Večerek und K. Kácl) 398

Isolierung von α-Naphthylthioharnstoff aus Organen mit nachfolgender Identifizierung (F. Dybing) 399

Extraktion von 3,3-Diäthyl-2,4-dioxotetrahydropyridin (Persedon) aus biologischem Material und nachfolgende Bestimmung (F. Dybing) 400

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der L. Eötvös Universität, Budapest

Ein einfaches Hochfrequenz-Titriergerät

Von

E. PUNGOR

unter technischer Mitwirkung von Mechaniker

K. HUBER

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 24. Juli 1956)

Aus der Literatur sind mehrere Typen von Hochfrequenz-Titriergeräten bekannt[2]. Die theoretischen Probleme der einschlägigen Titrationsmethoden werden in der Literatur ebenfalls ausführlich behandelt. Die Arbeit von C. N. REILLEY u. W. H. MCCURDY jr.[4] ist in dieser Hinsicht besonders interessant, da sie eine tiefgehende Analyse der gewonnenen Kurventypen enthält. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben wir ein von uns konstruiertes Hochfrequenz-Titrimeter, welches auf der Grundlage der Kreisgüte-Änderung des Schwingungskreises die Titration verfolgt.

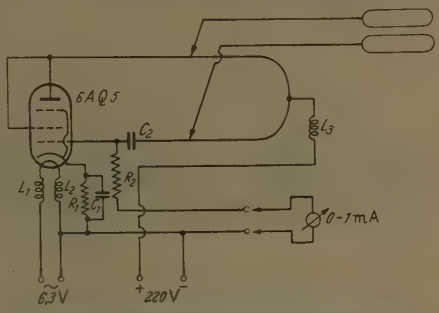


Abb. 1. Schaltschema des Hochfrequenztitrimeters.
L_1, L_2, L_3 20 mH; C_1 0,05 μF; C_2 100 pF; R_1 200 Ω; R_2 1 K Ω

Diese Änderung kann entweder im Anoden- oder im Gitterkreise gemessen werden. Nach mehreren Versuchen und Konstruktionen entwickelten wir ein Gerät, bei dem die Messung im Gitterstromkreise mit Hilfe eines Mikroamperemeters erfolgt. Das Gerät zeichnet sich außer durch die einfache Konstruktion auch durch die Reproduzierbarkeit der Messung bei konstanten äußeren Umständen (gleicher Elektrodenabstand, gleiche Gefäßstellung zwischen den Elektroden, gleiche Temperatur usw.) aus. Die Reproduzierbarkeit ist gleich der Ablesegenauigkeit am Mikroamperemeter.

Abb. 1 veranschaulicht das Schaltschema unseres Gerätes*. Die Anodenspannung-Einheit und der Spannungstabilisator sind nicht eingezeichnet. Zum Rühren der Lösungen verwandten wir einen magnetischen Rührer.

* Die Schwingungszahl beträgt über 100 MHz. Bei den in dieser Abhandlung zitierten Resultaten war die Frequenz immer 125 MHz.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit unseres Gerätes führten wir zahlreiche Messungen und Versuche aus. Wir untersuchten zunächst die Abhängigkeit des Gitterstromes von der Konzentration verschiedener Lösungen [Salzsäure, Natriumhydroxyd, Natriumchlorid und Kaliumhexacyanoferrat(II)]. In Abb. 2 ist der Gitterstrom als Funktion des Logarithmus der Konzentration der oben erwähnten Materialien dargestellt. Die Ergebnisse stimmen mit denen der Literatur gut überein.

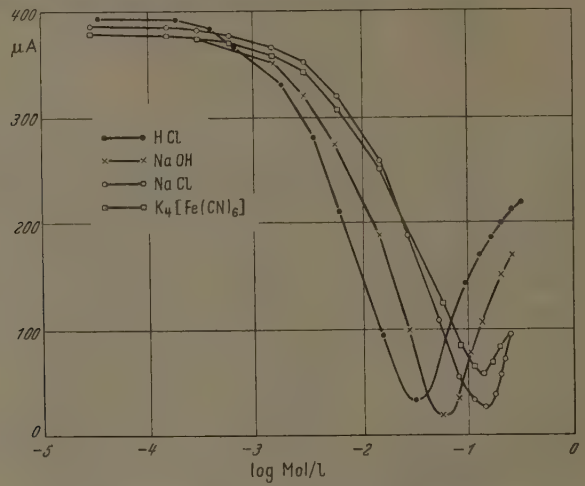


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Konzentration und Gitterstrom

Ferner führten wir Modellversuche durch, um einige Titrationskurventypen und deren Auswertbarkeit zu untersuchen. Die Säure-Basemessungen sind in Abb. 3 und 4 zusammenfassend dargestellt. Die hier aufgezeichneten Kurven können aus denen der Abb. 2 abgeleitet werden. Bei den Titrationen arbeiteten wir in sieben Fällen beim Titrationsbeginn mit Lösungen, deren Konzentration kleiner war als die dem Minimum des Gitterstromes entsprechende Konzentration (siehe Abb. 2). Wenn mit fortlaufender Maßlösungzugabe die Leitfähigkeit der Lösung sinkt, so steigt der Gitterstrom an und fällt, wenn sich die Leitfähigkeit erhöht, d. h., wenn man die Titration über den Endpunkt fortsetzt. Für das wechselseitige Messen der starken Säuren und Basen ist ein solcher Ablauf der Titrationskurve charakteristisch. Wenn man schwache Basen oder Säuren mit starken Säuren bzw. Basen titriert, so sinkt der Gitterstrom im Laufe der Titration. (Abb. 3, Kurve 4 und Abb. 4, Kurve 3.) Kurve 3 in Abb. 3 und Kurve 2 in Abb. 4 beschreiben Titrationen von starken Säuren und Basen mit schwachen Basen und Säuren. In diesem

Falle steigt der Gitterstrom bis zum Endpunkt an und bleibt dann konstant, weil sich die Leitfähigkeit der Lösung infolge der weiteren Zugabe eines schwachen Elektrolyten kaum ändert. Wenn eine schwache Base

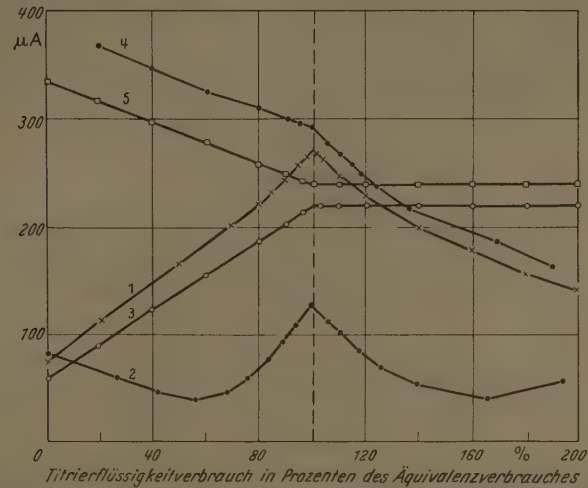


Abb. 3. Titrationskurven (Titration von Säuren mit Basen). *1.* Titration von ungefähr 0,01 n Salzsäure mit 0,1 n NaOH-Lösung; *2.* Titration von ungefähr 0,05 n Salzsäure mit 0,5 n NaOH-Lösung; *3.* Titration von ungefähr 0,01 n Salzsäure mit 0,1 n NH_4OH-Lösung; *4.* Titration von ungefähr 0,01 n Essigsäure mit 0,1 n NaOH-Lösung; *5.* Titration von ungefähr 0,01 n Essigsäure mit 0,1 n NH_4OH-Lösung

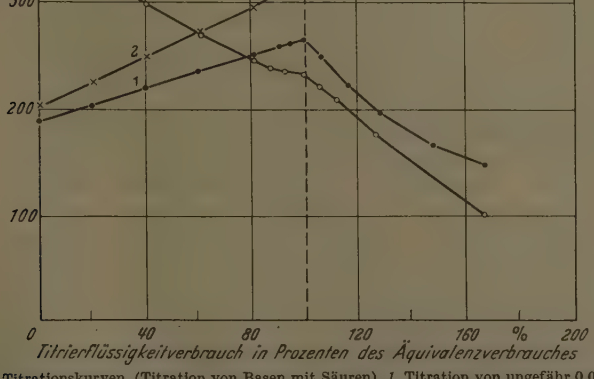


Abb. 4. Titrationskurven. (Titration von Basen mit Säuren). *1.* Titration von ungefähr 0,01 n NaOH-Lösung mit 0,1 n Salzsäure; *2.* Titration von ungefähr 0,01 n NaOH-Lösung mit 0,1 n Essigsäure; *3.* Titration von ungefähr 0,01 n NH_4OH-Lösung mit 0,1 n Salzsäure

oder Säure mit einer schwachen Säure bzw. Base titriert wird (Abb. 3, Kurve 5), sinkt der Gitterstrom wegen der Salzbildung bis zum Endpunkt (die Leitfähigkeit der Lösung steigt) und bleibt dann konstant. In Abb. 3 ist in Kurve 2 auch eine Titration dargestellt, bei der die Anfangskonzentration der zu titrierenden Salzsäure größer war als der Konzentrationswert im Gitterstromminimum in Abb. 2. In diesem Falle kann eine aus der Literatur bekannte Titrationskurve mit Minima erhalten werden.

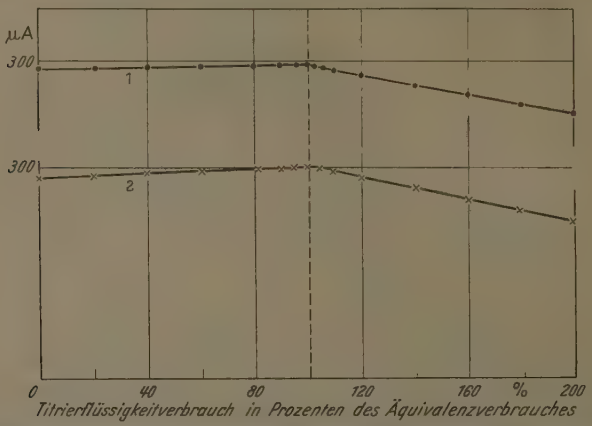


Abb. 5. Titrationskurven (Fällungstitrationen). *1.* Titration von ungefähr 0,01 n NaCl-Lösung mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung; *2.* Titration von ungefähr 0,01 n $AgNO_3$-Lösung mit 0,1 n NaCl-Lösung

Abb. 5 enthält die Titrationsergebnisse von Natriumchlorid und Silbernitrat gemessen mit Silbernitrat bzw. Natriumchlorid. Die Anfangskonzentrationen der zu bestimmenden Salze befanden sich in beiden Fällen unterhalb des aus Abb. 2 (S. 2) zu entnehmenden Minimumwertes. Während der Maßlösungszugabe wird das besser bewegliche Chlorid-Ion durch das weniger bewegliche Nitrat-Ion ausgetauscht, was zur Folge hat, daß die Leitfähigkeit bis zum Endpunkt sinkt. Aus der entsprechenden Kurve ist zu ersehen, daß bei der Titration von Natriumchlorid mit Silbernitrat der Gitterstrom bis zum Äquivalenzpunkt etwas steigt und sich dann erniedrigt, weil die Leitfähigkeit der Lösung nach dem Endpunkt erhöht wird. Wenn Silbernitrat mit Natriumchlorid titriert wird, nimmt die Titrationskurve einen ähnlichen Verlauf, was darauf zurückzuführen ist, daß während der Titration das besser bewegliche Silber-Ion durch das weniger bewegliche Natrium-Ion ersetzt wird. Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt bis zum Endpunkt ab, der Gitterstrom dementsprechend zu. Nach dem Endpunkt steigt die Leitfähigkeit und der Gitterstrom nimmt ab.

Aus den abgebildeten Kurven ist zu ersehen, daß der Endpunkt der Titration von starken Säuren und Basen mit dieser Hochfrequenzmethode gut bestimmt werden kann, ganz gleichgültig, ob man mit starken oder schwachen Basen bzw. Säuren titriert. Wenn man einen definierten Endpunkt zu erhalten wünscht, so darf man schwache Basen und Säuren nur mit schwachen Säuren bzw. Basen titrieren. Der Endpunkt von Fällungstitrationen kann graphisch gut bestimmt werden, wenn die zu bestimmende Lösung eine Konzentration ungefähr 0,01 Mol/l besitzt und die Titrierflüssigkeit 0,1 molar ist.

Zusammenfassung

Es wird ein neues einfaches Hochfrequenztitriergerät beschrieben, das sich besonders für Säure-Basentitrationen eignet. Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip der Kreisgüte-Änderung durch Änderung der Leitfähigkeit der titrierten Lösung; diese Änderung wird im Gitterkreis gemessen.

Ich möchte an dieser Stelle auch Herrn A. Hantos (Chemie-Student) für seine Tätigkeit, mit welcher er im Rahmen seiner Fachdissertation mir bei der Aufnahme der Diagramme geholfen hat, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literatur

[1] Blaedel, W. J., T. S. Burkhalter, D. G. Flom, G. Hare and F. W. Jensen: Analyt. Chemistry **24**, 198 (1952); vgl. diese Z. **137**, 367 (1952/53). — [2] Blake, G. G.: Conductimetric Analysis at Radio Frequency. Chapman and Hall. 1950. — [3] Hall, J. L., and J. A. Gibson jr.: Analyt. Chemistry **23**, 966 (1951); vgl. diese Z. **136**, 129 (1952). — [4] Reilley, C. N., u. W. H. McCurdy jr.: Analyt. Chemistry **25**, 86 (1953); vgl. diese Z. **146**, 440 (1955).

Dozent Dr. E. Pungor, Budapest VIII, Múzeum-körút 4/b (Ungarn).

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt für das Saarland, Saarbrücken
(Leiter: Dr. J. Eisenbrand)

Beitrag zur Bestimmung des Gesamtkreatinins in Lebensmitteln

Von
D. Pfeil

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 1. August 1956)

Ähnlich dem Coffein, über dessen spektralphotometrische Bestimmung bei 273 mμ wir an anderer Stelle[2] berichtet haben, besitzt auch Kreatinin im kurzwelligen Ultraviolett eine Lichtabsorption von der Stärke, wie

sie im Sichtbaren nur Farbstoffe aufweisen. Es ist daher naheliegend, diese Lichtabsorption zum Erkennen von Kreatininflecken auf Papierchromatogrammen sowie zur quantitativen Bestimmung des papierchromatographisch abgetrennten Gesamtkreatinins heranzuziehen.

Die von L. Acker, W. Diemair, D. Pfeil u. G. Schiffner[1] angegebene Kreatininbestimmungsmethode besteht in einer papierchromatographischen Abtrennung des Kreatinins aus der zu untersuchenden Substanz und der anschließenden Bestimmung mit Hilfe der Jaffé'schen Reaktion[4]. Es ist nach dieser Methode zur Erkennung der Kreatininflecken jedoch erforderlich, Leitchromatogramme anzulegen, die auf jeder Seite des Papierbogens mitlaufen. Diese Leitchromatogramme werden dann ausgeschnitten und mit Natronlauge und Pikrinsäure besprüht. Nach dem Anlegen an das ursprüngliche Chromatogramm werden dann an Hand der auf den Leitchromatogrammen aufgetretenen orangefarbenen Flecken die Kreatininflecken auf dem Chromatogramm bezeichnet, ausgeschnitten, in einem Reagensglas mit Natronlauge und Pikrinsäure behandelt und nach der Farbreaktion von Jaffé[4] colorimetrisch ausgewertet.

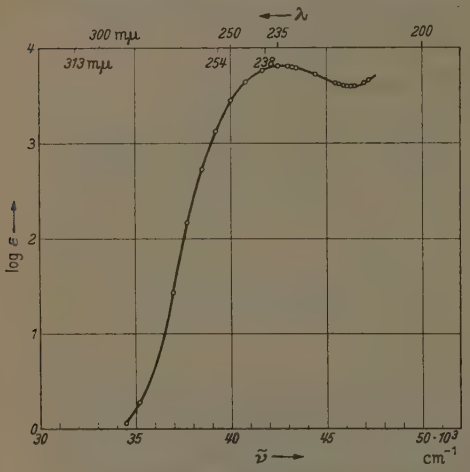


Abb. 1. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Kreatinins in Wasser

Man kann diese Fixierung der Kreatininflecken mit Hilfe von Reagentien und unter Zuhilfenahme von Leitchromatogrammen umgehen, wenn man das getrocknete Chromatogramm mit einer „Mineralight"-Lampe[2], die die Quecksilberresonanzlinie 253,7 mμ bevorzugt ausstrahlt, beleuchtet.

Das benutzte Papier, Sch. & Sch. 2043b, ist für UV-Licht durchlässig und dient als Fluorescenzschirm. Die Kreatininflecken erscheinen nach dem Bestrahlen auf Grund ihrer starken Absorption als dunkle Flecken auf hellem Papier besonders gut sichtbar, wenn man, wie bereits an anderer Stelle berichtet[2], sie nach dem Vorschalten eines Gelbfilters O G 4 (Firma Schott & Gen.-Mainz) betrachtet. Eine bequeme Art der Handhabung solcher Filter besteht darin, daß man zwei gleiche Filtergläser in ein Brillengestell einbaut.

In Abb. 1 ist die Lichtabsorption des Kreatinins [Kreatinin, rein, Lab. Bois de Boulogne, (Frankreich)] in der logarithmischen Darstellung der Abhängigkeit des $\log \varepsilon$ von der Wellenzahl aufgezeichnet[3, 5]. Hieraus ist ersichtlich, daß die Spektralkurve bei 235 mμ ein Maximum und bei 216 mμ ein Minimum durchläuft. Die Extinktionskoeffizienten betragen im Maximum $\varepsilon = 6448$, im Minimum $\varepsilon = 3903$, im Strahlungsschwerpunkt der Lampe bei 253,7 mμ noch $\varepsilon = 1800$. Dieser Wert ist noch so groß, daß ein empfindlicher Nachweis des Kreatinins erreicht werden kann. 3—5 μg Kreatinin sind auf dem Chromatogramm gerade noch sichtbar. Gegenüber der bisherigen Fixierung von Kreatininflecken hat die geschilderte Methode den unbestreitbaren Vorteil der größeren Einfachheit und der schnelleren Ausführbarkeit.

Quantitative Bestimmung

Das Arbeitsverfahren für die quantitative Bestimmung des Kreatinins ist nun in dieser abgeänderten Form folgendes:

Arbeitsverfahren

Die papierchromatographische Isolierung des Gesamtkreatinins wird nach der von L. Acker, W. Diemair, D. Pfeil u. G. Schiffner[1] angegebenen Vorschrift, jedoch ohne Anlage von Leitchromatogrammen ausgeführt. Nach dem Trocknen wird das Chromatogramm mit der „Mineralight" beleuchtet. Die Kreatininflecken erscheinen hierbei unter Zuhilfenahme des oben beschriebenen Filters dunkel auf hellem Grund. Diese Flecken werden unter der Lampe markiert, ausgeschnitten und nach der in der obigen Arbeit[1] beschriebenen Weise bestimmt. — Weiterhin wird auch die spektralphotometrische Bestimmung des so gefundenen Kreatinins bei 235 mμ in Erwägung gezogen; über diese Untersuchungen wird später berichtet werden.

Zusammenfassung

Es wird über die Sichtbarmachung papierchromatographisch isolierten Kreatinins mit Hilfe einer Quecksilberlampe, welche bevorzugt kurzwelliges Ultraviolett ausstrahlt, berichtet. Die Erfassungsgrenze liegt bei 3—5 μg Kreatinin. Der molare Extinktionskoeffizient wird im Maximum der Kreatininbande bei 235 mμ zu $\varepsilon = 6448$ bestimmt. Es wird über eine Abänderung des Arbeitsverfahrens von L. Acker, W. Diemair, D. Pfeil u. G. Schiffner[1] berichtet.

Literatur

[1] Acker, L., W. Diemair, D. Pfeil u. G. Schiffner: diese Z. **148**, 10 (1955). — [2] Eisenbrand, J., u. D. Pfeil: diese Z. **151**, 241 (1956). — [3] Hartley-Baly: s. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie, S. 205, 234, 550. Leipzig: Akad. Verl. Ges. 1927. — [4] Jaffé, M.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **10**, 399 (1886); vgl. diese Z. **26**, 121 (1887). — [5] Pestemer, M., u. G. E. Scheibe: Angew. Chem. **66**, 553 (1954).

Dr. D. Pfeil, Saarbrücken, Mainzer Straße 233

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der
Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Die konduktometrische Fällungstitration des Kaliums mit Natriumtetraphenyloborat $Na[(C_6H_5)_4B]$*

Von
GERHART JANDER und ANNEMARIE ANKE

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. August 1956)

Einleitung

Die von G. WITTIG u. Mitarb.[10] beobachtete Schwerlöslichkeit des Kaliumtetraphenyloborats gab Anlaß zur Entwicklung zahlreicher analytischer Kaliumbestimmungen. Dabei wird das leichtlösliche Lithium- oder Natriumtetraphenyloborat als Fällungsreagens verwendet. Nach den ersten makro- und mikrogravimetrischen Methoden von P. RAFF u. W. BROTZ[8] und H. FLASCHKA[2] wurden sehr bald weitere gravimetrische und verschiedene maßanalytische Verfahren ausgearbeitet. Im Zusammenhang damit erfolgten genauere Untersuchungen über die Eigenschaften des Kaliumtetraphenyloboratniederschlages in bezug auf die kristalline Beschaffenheit, die Beständigkeit in verschiedenen p_H-Bereichen, die Löslichkeit in Wasser und die Temperaturbeständigkeit[3]. Da auch den acidimetrischen, oxydimetrischen und argentometrischen Bestimmungen eine Fällung und Abtrennung des Kaliumtetraphenyloboratniederschlages vorausgeht, sind die aus den oben zitierten Arbeiten ersichtlichen Vorsichtsmaßnahmen bei der Fällung, Abtrennung und Waschung unerläßlich und ihre genaue Berücksichtigung ist die Voraussetzung für eine erfolgreiche Arbeitsweise. Dadurch gestaltet sich die analytische Kaliumbestimmung als Kaliumtetraphenyloborat für Industrielaboratorien oft nicht einfach genug.

Die Schwierigkeiten in der Handhabung des Niederschlages entfallen dagegen bei der turbidimetrischen Methode[9] und bei der konduktometrischen Titration.

Konduktometrische Titration mit Natriumtetraphenyloborat

Bereits P. RAFF u. W. BROTZ[8] untersuchten die Fällung von Kalium-Ionen als $K[(C_6H_5)_4B]$ auf konduktometrische Weise mit Lithiumtetraphenyloborat.

* Herrn Prof. Dr. A. WINDAUS zum 80. Geburtstag in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet.

Bei unseren Versuchen diente eine ~ 0,1 n wäßrige Lösung von $Na[(C_6H_5)_4B]$ (= Kalignost) als Reagenslösung, die gegen eine 0,02 n KCl-Lösung eingestellt wurde. Das Gesamtvolumen der zu titrierenden Lösung wurde im Leitfähigkeitsgefäß so gewählt, daß die Konzentration der Reagenslösung 20 mal größer als die der Kaliumlösung war.

Beim Zufließen von Kalignostlösung zu einer KCl-Lösung erfolgt die Reaktion:

$$K^+ + Cl^- + Na^+ + [(C_6H_5)_4B]^- \rightarrow K[(C_6H_5)_4B] + Na^+ + Cl^-.$$

Es treten dabei die Natrium-Ionen an Stelle der Kalium-Ionen in der Lösung. Entsprechend der geringeren Beweglichkeit der Natrium-Ionen nimmt daher die Leitfähigkeit zunächst ab. Wenn alle Kalium-Ionen ausgefällt sind, d. h. vom Äquivalenzpunkt an, wird durch weiteren Zusatz von Kalignostlösung — infolge des Zutritts von Na^+ und $[(C_6H_5)_4B]^-$ — die Leitfähigkeit der Lösung dauernd erhöht.

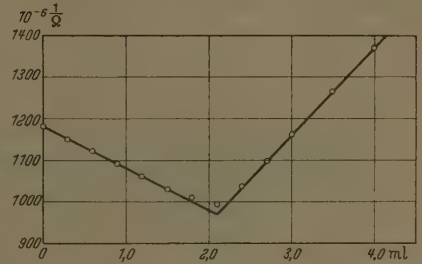


Abb. 1. Titration reiner Kaliumchloridlösung. Vorgelegt: 10 ml 0,02 n KCl-Lsg., 30 ml H_2O. Titriert mit: ~ 0,1 n Kalignostlsg. bei Zimmertemperatur

a) Titrationsverlauf bei reiner KCl-Lösung

Trotz des geringeren Unterschiedes zwischen der Ionenbeweglichkeit von Natrium-Ionen und Kalium-Ionen im Vergleich zu Lithium-Ionen und Kalium-Ionen erhalten wir einen günstigen Verlauf der Titrationskurven (Abb. 1). Die Titrationen können bei Zimmertemperatur durchgeführt werden und die Endleitfähigkeit stellt sich bereits 2 min nach Reagenszusatz ein. Das gebogene Übergangsstück zwischen Reaktions- und Reagensgerade ist klein. Die Löslichkeit von $K[(C_6H_5)_4B]$, die nach W. Geilmann u. W. Gebauhr[3] mit $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ n angegeben wird, entspricht auch den von I. M. Kolthoff[7] aufgestellten Forderungen, daß

Tabelle 1. *Proportionalität von Kaliummenge und $Na[(C_6H_5)_4B]$-Verbrauch*

eingemessen ml KCl-Lsg.	Reagensverbrauch ml	Bemerkungen
12,0	2,52 2,53	ber. 2,52
11,0	2,30 2,31	ber. 2,31
10,5	2,20 2,21	ber. 2,205
10,0	2,10 2,09 2,10 2,10	Einstellung
9,5	1,98 2,00	ber. 1,995
9,0	1,91 1,90	ber. 1,89
8,0	1,69 1,67	ber. 1,68

gute Werte der konduktometrischen Titration erhalten werden, wenn die Löslichkeit des Niederschlages höchstens $^1/_{20}$ der Anfangskonzentration des betreffenden Ions beträgt.

Es zeigt sich auch gute Proportionalität zwischen Kaliummenge und Kalignostverbrauch. Die berechneten Mengen sind auf den Einstellungswert von 10 ml der 0,02 n KCl-Lösung bezogen (Tab. 1).

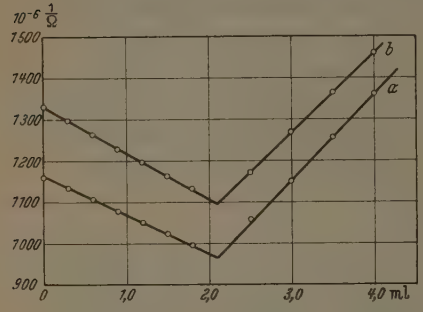


Abb. 2. Titrationen von Kaliumchloridlösungen ohne und mit Essigsäurezusatz. Vorgelegt: *a* 10 ml 0,02 n KCl-Lsg., 30 ml H_2O; *b* 10 ml 0,02 n KCl-Lsg., 2 ml 0,1 n CH_3COOH-Lsg., 28 ml H_2O. Titriert mit: ~ 0,1 n Kalignostlsg.

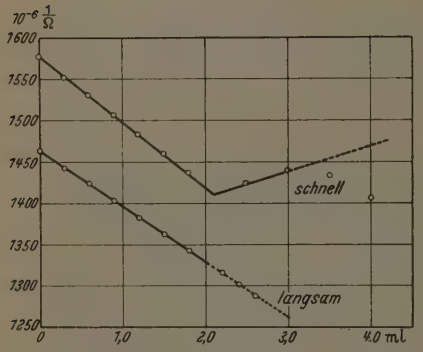


Abb. 3. Titration von Kaliumchloridlösung mit Mineralsäurezusatz. Vorgelegt: 10 ml 0,02 n KCl-Lsg., 1 ml 0,1 n H_2SO_4, 29 ml H_2O. Titriert mit: ~ 0,1 n Kalignostlsg.

b) Einfluß von Säuren

Die Zugabe von Essigsäure erweist sich bei unseren Titrationenals nicht erforderlich (vgl. Angaben von Raff u. Brotz[8]), da die Krümmung der Reaktionsgeraden bei diesen Messungen so gering ist, daß sie für die graphische Auswertung nicht ins Gewicht fällt. Die Abb. 2 zeigt Titrationskurven, von denen die eine *a* ohne, die andere *b* mit Essigsäurezusatz aufgenommen wurde.

Beim Essigsäurezusatz zeigen sich einwandfreie Meßwerte bis zu einem Verhältnis der Äquivalente $KCl : CH_3COOH = 1:5$. Das heißt die Lösung ist dann 0,005 n in bezug auf Essigsäure.

Die Mineralsäuren beeinflussen die Titrationen schon bei einem Verhältnis der Äquivalente KCl: Säure = 2:1 (d. h. wenn die Lösung 0,0025 n in bezug auf Mineralsäure ist), so daß nur bei einer schnellen Titration noch einige Meßpunkte der Reagensgeraden erhalten werden können. Die Endleitfähigkeit stellt sich aber erst nach Stunden ein (Abb. 3). Diese Art der Messungen kann also nur für orientierende Kaliumbestimmungen herangezogen werden. Wenn man nicht in den üblichen Zeitabständen von 2 min die Kalignostlösung zusetzt, sondern die Endleitfähigkeit abwartet, so wie es für eine exakte Titration erforderlich ist, dann

beobachtet man, daß sich die Endleitfähigkeit immer langsamer einstellt und daß sich der Äquivalenzpunkt in Richtung des Mehrverbrauches an Kalignost verschiebt, wie aus der Säureunbeständigkeit der Tetraphenyloborate zu erwarten ist. Auch bei Messungen reiner Säuren, denen Kalignost zugesetzt wird, sinkt die Leitfähigkeit ab und Endleitfähigkeit stellt sich erst nach mehreren Stunden ein.

Dagegen wird später gezeigt werden, daß die Titrationen in Gegenwart von Laugen gut durchführbar sind.

c) *Einfluß von Na^+, Mg^{++}, Ca^{++} und Fe^{+++}*

Bei Zugabe von Natrium-, Magnesium- und Calciumsalzen werden bis zu einem Äquivalentverhältnis KCl : Fremdsalz = 1 : 10 sehr gut reproduzierbare Titrationskurven erhalten. In Tab. 2 (S. 12) sind die Titrationsergebnisse zusammengestellt. Bei Gegenwart von mehr Fremd-Ionen dagegen sind die Leitfähigkeitsunterschiede zu gering, und in der graphischen Auswertung ergibt sich ein zu großer Schnittwinkel zwischen Reaktions- und Reagensgeraden. Abb. 4 zeigt den Titrationsverlauf einer Lösung, die die 5fache Menge Natriumchlorid in bezug auf KCl enthält, und Abb. 5 zeigt den Titrationsverlauf einer Lösung, die die 10fache Menge Magnesiumchlorid in bezug auf KCl enthält.

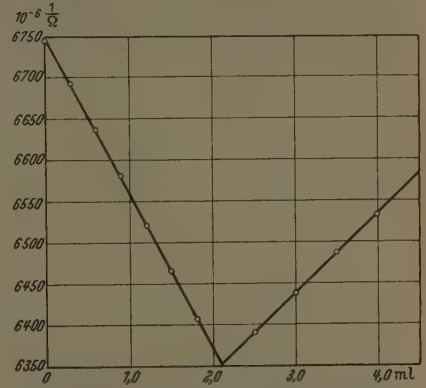


Abb. 4. Titration von Kaliumchloridlösung mit Natriumchloridzusatz. Vorgelegt: 10 ml 0,02 n KCl-Lsg., 10 ml 0,1 n NaCl-Lsg., 20 ml H_2O. Titriert mit: ~ 0,1 n Kalignostlsg.

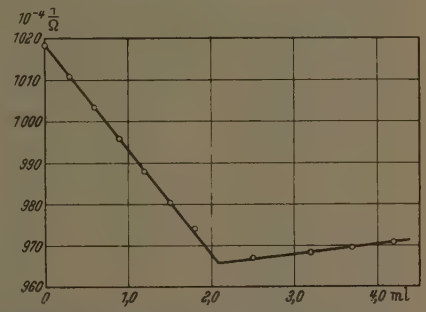


Abb. 5. Titration von Kaliumchloridlösung mit Magnesiumchloridzusatz. Vorgelegt: 10 ml 0,02 n KCl-Lsg., 10 ml 0,2 n $MgCl_2$-Lsg., 20 ml H_2O. Titriert mit: ~ 0,1 n Kalignostlsg.

Wenn man — wie es bei den gravimetrischen Methoden üblich ist — eine Ausfällung der Erdalkali-Ionen vornehmen will, dann kann der Niederschlag in der Lösung belassen und nur durch stärkeres Rühren

vor der Titration zusammengeballt werden. In anderen Versuchsreihen wurden die Erdalkalicarbonatniederschläge durch Aufkochen zusammen-

Tabelle 2. *Einfluß von Fremd-Ionen auf die Kaliumbestimmung mit Natriumtetraphenyloborat*

Ion	zugesetzte Fremdsalzlösung ml		$Na[(C_6H_5)_4B]$-Verbrauch	Verhältnis der Äquivalente
	0,1 n	0,2 n	ml	KCl : Fremdsalz
Na^+ als NaCl	1		2,11	2 : 1
	2		2,10	1 : 1
	4		2,10	1 : 2
	6		2,10	1 : 3
	10		2,10	1 : 5
		10	2,10	1 :10
SO_4^{--} als Na_2SO_4	1		2,10	2 : 1
	2		2,10	1 : 1
	4		2,10	1 : 2
	6		2,10	1 : 3
	10		2,10	1 : 5
OH^- als NaOH	1		2,10	2 : 1
	2		2,10	1 : 1
	4		2,10	1 : 2
	6		2,10	1 : 3
	10		2,09	1 : 5
NH_4^+ als NH_4Cl	1		3,15	2 : 1
	2		4,20	1 : 1
Mg^{++} als $MgCl_2$		1	2,10	1 : 1
		2	2,10	1 : 2
		3	2,11	1 : 3
		5	2,10	1 : 5
		7	2,12	1 : 7
		10	2,10×	1 :10
Ca^{++} als $CaCl_2$	0,5		2,16	4 : 1
	1		2,16	2 : 1
	2		2,15	1 : 1
		2	2,16	1 : 2
		4	2,15	1 : 4
		6	2,15××	1 : 6
Fe^{+++} als $FeCl_3$		0,5	1,91	2 : 1
		1	1,91	1 : 1
		2	1,91	1 : 2

Erläuterung: Die Zugabe der Fremdsalzlösungen erfolgte zu 10 ml 0,02 n Kaliumchloridlösung. — Bis zu der mit × bezeichneten Messung wurden von der reinen Kaliumchloridlösung 2,10 ml bis zu der mit ×× bezeichneten Messung 2,16 ml und für die letzten Messungen 1,91 ml der zur Titration verwendeten Kalignostlösung verbraucht.

geballt, abfiltriert und mit der zum Auffüllen auf das übliche Gesamtvolumen nötigen Wassermenge gut gewaschen.

Abb. 6 zeigt den Titrationsverlauf bei Zusatz von Eisen(III)-salz. Nur bis zu 2 Äquivalenten $FeCl_3$ je Äquivalent KCl ergibt sich infolge der hohen Leitfähigkeit stark hydrolysierender verdünnter $FeCl_3$-Lösungen noch eine schwach ansteigende Reagensgerade (a). Bei größeren $FeCl_3$-Zusätzen werden die Leitfähigkeitsänderungen zu gering. Eine Bindung der Eisen-Ionen als Hexafluoroferrat(III)-Ionen durch Zusatz von Natriumfluorid (bis zur Entfärbung der Lösung) erweist sich als ungünstig; denn dann fällt die Reagensgerade sogar ab (b).

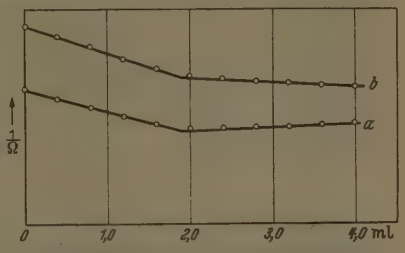


Abb. 6. Titrationen von Kaliumchloridlösungen mit Eisen(III)-chloridzusatz. Vorgelegt: *a* 10 ml 0,02 n KCl-Lsg., 2 ml 0.2 n $FeCl_3$-Lsg., 28 ml H_2O; *b* wie *a* und zusätzlich festes Natriumfluorid bis zur Entfärbung. Titriert mit: ~ 0,1 n Kalignostlsg.

d) Einfluß von NH_4^+

Die Titrationen in Gegenwart von Ammonium-Ionen zeigen einen höheren Reagensverbrauch an Kalignost. Infolge der Schwerlöslichkeit des Ammoniumtetraphenyloborats ergeben Messungen mit reinen Ammoniumchloridlösungen ebenso gut reproduzierbare Titrationskurven wie die der Kaliumchloridlösungen. Genauere Untersuchungen erweisen, daß sich die Titrationsergebnisse unserer KCl-Lösungen, denen bestimmte Mengen Ammoniumsalzlösung zugefügt worden sind, additiv aus denen der reinen

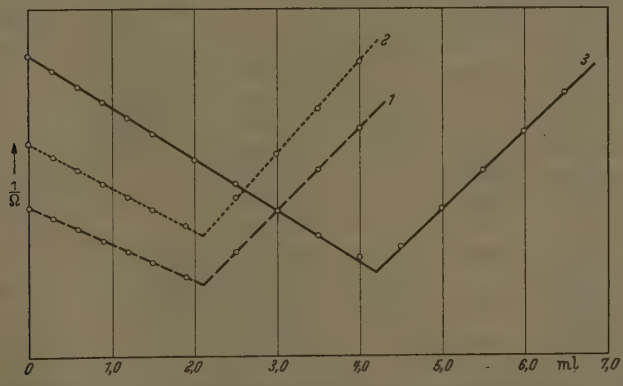


Abb. 7. Titrationen von reiner Kaliumchloridlösung, reiner Ammoniumchloridlösung und Kaliumchloridlösung mit Ammoniumchloridzusatz. Vorgelegt: *1.* 10 ml 0,02 n KCl-Lsg., 30 ml H_2O; *2.* 10 ml 0,02 n NH_4Cl-Lsg., 30 ml H_2O; *3.* 10 ml 0,02 n KCl-Lsg., 10 ml 0,02 n NH_4Cl-Lsg., 20 ml H_2O. Titriert mit: ~ 0,1 n Kalignostlsg.

KCl-Lösung und denen der reinen Ammoniumsalzlösung zusammensetzen. Abb. 7 (S. 13) zeigt den Titrationsverlauf bei verschiedenen Lösungen.

Um Kaliumbestimmungen auch aus ammoniumsalzhaltigen Lösungen konduktometrisch vornehmen zu können, stellten wir Versuchsreihen

Tabelle 3. *Zusammenstellung der Titrationen von Kaliumchloridlösungen mit Ammochloridzusatz und Zugabe von NaOH*

zugegebene Menge 0,1 n NH_4Cl 0,1 n NaOH	Zeit	Temperatur	Reagensverbrauch, Mittelwert ml	Verhältnis der Äquivalente NH_4Cl : NaOH	Abweichung in %
1 ml NH_4Cl 2 ml NaOH	—	Zimmertemp.	2,41	1 : 2	14,8
1 ml NH_4Cl 4 ml NaOH	—	„	2,25	1 : 4	7,1
1 ml NH_4Cl 5 ml NaOH	—	„	2,22	1 : 5	5,7
1 ml NH_4Cl 6 ml NaOH	—	„	2,10	1 : 6	0
1 ml NH_4Cl 4 ml NaOH	20 Std	„	2,25	1 : 4	7,1
1 ml NH_4Cl 2 ml NaOH	15 min	siedendes Wasserbad	2,10	1 : 2	0
2 ml NH_4Cl 4 ml NaOH	15 min	„	2,11	1 : 2	0,5
1 ml NH_4Cl 4 ml NaOH	15 min	„	2,10	1 : 4	0
3 ml NH_4Cl 4 ml NaOH	15 min	„	2,20	3 : 4	4,8
3 ml NH_4Cl 4 ml NaOH	30 min	„	2,10	3 : 4	0
4 ml NH_4Cl 4 ml NaOH	15 min	„	2,18	1 : 1	3,8
4 ml NH_4Cl 4 ml NaOH	30 min	„	2,10	1 : 1	0
3 ml NH_4Cl 6 ml NaOH	15 min	„	2,22	1 : 2	5,7
3 ml NH_4Cl 6 ml NaOH	30 min	„	2,10	1 : 2	0
4 ml NH_4Cl 8 ml NaOH	15 min	„	2,15	1 : 2	2,4
4 ml NH_4Cl 8 ml NaOH	30 min	„	2,10	1 : 2	0
5 ml NH_4Cl 10 ml NaOH	15 min	„	2,15	1 : 2	2,4
5 ml NH_4Cl 10 ml NaOH	30 min	„	2,10	1 : 2	0
6 ml NH_4Cl 10 ml NaOH	30 min	„	2,10	3 : 5	0

Erläuterung: Für die reine Kaliumchloridlösung wurden 2,10 ml der Kalignostlösung verbraucht.

an, bei denen Ammonium-Ionen in verschiedener Weise durch Zugabe von Natronlauge beseitigt wurden (Tab. 3).

Bei einem genügend großen Überschuß von Natronlauge (Verhältnis der Äquivalente $NH_4Cl : NaOH = 1 : 6$) läßt sich Ammoniak schon bei Zimmertemperatur austreiben. Bei reichlichem Überschuß von Natronlauge (d. h. mehr als 1 : 4) genügt 15 min langes Erhitzen auf dem Wasserbad. Aber selbst bei gleichen Äquivalentanteilen ist nach 30 min langem Erhitzen Ammoniak völlig ausgetrieben.

Eine Neutralisation der überschüssigen Natronlauge ist nicht erforderlich; denn die Fällung des $K[(C_6H_5)_4B]$ ist in alkalischem Milieu konduktometrisch einwandfrei zu verfolgen. Noch bei einem Verhältnis der Äquivalente $KCl : NaOH = 1 : 5$, wobei die Lösung einen p_H-Wert > 10 annimmt, erhalten wir gut reproduzierbare, einwandfreie Titrationsergebnisse.

e) Vergleich von Kaliumchlorid- und Carnallit-Analysen

In den Tab. 4 und 5 sind die Ergebnisse der Analysen einiger KCl- und Carnallit-Proben, die nach verschiedenen Methoden erhalten wurden, vergleichsweise gegenübergestellt worden. Die gravimetrischen Bestimmungen mit Kalignost wurden nach den Vorschriften von M. Kohler[6] und die mit Perchlorsäure nach den Angaben von W. Biltz[1] durchgeführt.

Während die gravimetrische Analyse jeweils im Durchschnitt 2 Std Zeit erfordert, kann die konduktometrische Titration innerhalb von 15 min durchgeführt werden.

Tabelle 4. *Kaliumchlorid-Analysen*

eingewogene KCl-Menge mg		errechnete KCl-Menge mg	Abweichung in %
	Methode nach M. Kohler gefundene Menge $K(C_6H_5)_4B$ mg		
15,00	72,60	15,09	+ 0,6
15,00	72,40	15,06	+ 0,4
15,00	72,00	14,98	— 0,14
30,00	144,50	30,06	+ 0,2
	konduktometrische Methode graphisch ermittelter Äquivalenzpunkt 0,0955 n Kalign.-Lsg. ml		
15,00	1,92	14,99	— 0,07
15,00	1,93	15,07	+ 0,4
15,00	1,92	14,99	— 0,07
30,00	3,85	30,05	+ 0,16

Tabelle 5. *Carnallit-Analysen*

gravimetrisch		konduktometrisch	gravimetrisch		konduktometrisch
mit Kalignost mg K	mit Perchlorsäure mg K	mit Kalignost (0,0955 n) mg K	mit Kalignost mg K	mit Perchlorsäure mg K	mit Kalignost (0,0955 n) mg K
1. weißer Carnallit			2. roter Carnallit		
17,86	17,72	17,92	18,07	17,84	18,12
17,84	17,69	17,82	18,14	17,95	18,225
17,82	17,66	17,87	18,22	18,00	18,03
18,00		17,92	17,99		18,12
17,94		17,82	18,24		18,07
Mittel: 17,89	17,69	17,87	Mittel: 18,135	17,93	18,11
%K: 14,12	13,96	14,10	%K: 13,89	13,74	13,87

Arbeitsmethodisches und Apparatives

Wir benutzten für die Leitfähigkeitstitrationen das von der Fa. Heyl & Co. unter dem Namen Kalignost in den Handel gebrachte Natriumtetraphenyloborat*. Die Herstellung einer klaren und haltbaren Kalignostlösung erfolgte nach der von M. Kohler[6] angegebenen Vorschrift. Es wurden etwa 3,5 g Kalignost (p. a.) in 100 ml Wasser unter Rühren aufgelöst. Zu der trüben Lösung fügten wir dann 1 g $Al(OH)_3$, rührten 5 min lang um und filtrierten durch ein Membranfilter[4]. Die völlig klare Lösung war — wie uns mehrfache Kontrolltitrationen bestätigten — mehrere Wochen lang haltbar.

Für die Versuchsreihen wurden in einem einfachen Leitfähigkeitsgefäß[5] immer 10 ml einer 0,02 n KCl-Lösung vorgelegt und mit Wasser bzw. Fremdsalzlösung und Wasser auf 40 ml Gesamtvolumen aufgefüllt. Wir verwendeten hierzu — wie auch zur Herstellung unserer Salzlösungen — bidestilliertes Wasser.

Die Lösungen der Fremdsalze wurden aus Meßpipetten, die der Fällungsreagentien aus Mikrobüretten zugegeben.

Zum automatischen Rühren diente ein Rührmotor der Fa. Janke und Kunkel A.G., in dessen Zangenfutter ein Glasstab als Rührer eingesetzt wurde. Die Rührgeschwindigkeiten stellten wir für alle Versuche so ein — und behielten sie während einer Titration konstant bei —, daß der gebildete Niederschlag möglichst gleichmäßig in der Lösung verteilt war. Das Rühren wurde während einer Titration, d. h. auch während der Ablesung der Leitfähigkeitswerte nicht unterbrochen.

Die Leitfähigkeitsmessungen führten wir nach der visuellen Minimummethode in Brückenschaltung durch. Dazu diente das kleine Ruhstrat-Leitfähigkeits-Meßgerät im Bakelitgehäuse nach G. Jander u. O. Pfundt[5], an das eine Walzenmeßbrücke angeschlossen war.

Zusammenfassung

Trotz des geringeren Unterschiedes in der Ionenbeweglichkeit zwischen Natrium-Ionen und Kalium-Ionen als zwischen Lithium-Ionen und Kalium-Ionen eignet sich auch das Natriumtetraphenyloborat (Kalignost) für Leitfähigkeitstitrationen.

Die Titrationen der wäßrigen Kaliumchloridlösungen sind bei Zimmertemperatur im p_H-Bereich 5—10 durchführbar.

* Die Fa. Heyl & Co., Hildesheim, stellte uns freundlicherweise für unsere Messungen Kalignost (p. a.) zur Verfügung. Hierfür danken wir auch an dieser Stelle.

Die Ablesungen der Endleitfähigkeiten können 2 min nach Reagenszugabe erfolgen.

Natrium-, Magnesium- oder Calcium-Ionen stören bis zu einem Äquivalenzverhältnis KCl : Fremdsalz = 1 : 10 nicht, Eisen(III)-Ionen sind in etwa doppeltem Überschuß zulässig.

Ammonium-Ionen werden quantitativ erfaßt. Wird Ammoniak mit Natronlauge ausgetrieben, dann ist die alkalische Lösung direkt zu titrieren.

Es ist nicht erforderlich, Erdalkali-Ionen durch Natriumcarbonatzusatz auszufällen.

Die Genauigkeit der Bestimmungen ist die gleiche wie bei konduktometrischen Fällungstitrationen im allgemeinen.

Die vorstehend wiedergegebenen Untersuchungen wurden durch Bewilligung von ERP-Mitteln in großzügiger Weise gefördert.

Literatur

[1] Biltz, H., W. Biltz u. W. Fischer: Ausführung quantitativer Analysen. 6. Aufl. S. 190. Stuttgart: S. Hirzel Verlag 1953. — [2] Flaschka, H.: diese Z. **136**, 99 (1952). — [3] Geilmann, W., u. W. Gebauhr: diese Z. **139**, 161 (1953). — [4] Jander-Zakowski: Membran-, Cella- und Ultrafilter (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen). Leipzig Akad. Verl. Ges. 1929 — [5] Jander, G., u. O. Pfundt: Die konduktometrische Maßanalyse. Stuttgart: Ferd. Enke Verl. 1945. — [6] Kohler, M.: diese Z. **138**, 9 (1953). — [7] Kolthoff, I. M.: diese Z. **61**, 171 (1923). — [8] Raff, P., u. W. Brotz: diese Z. **133**, 241 (1951). — [9] de la Rubia, P. J., and L.-R. F. Blasco: Chemist-Analyst **44**, 58 (1955); vgl. diese Z. **149**, 144 (1956). — [10] Wittig, G., G. Keicher, A. Rückert u. P. Raff: Liebigs Ann. Chem. **563**, 110 (1949).

Prof. Dr. G. Jander, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34 (Chemiegebäude)

Aus der anorganisch-analytischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Mainz

Die spektralphotometrische Bestimmung des Iridiums mit Tetraphenylphosphoniumbromid

Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle III*

Von

Rolf Neeb

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. August 1956)

Einleitung

Phosphonium- und Arsoniumverbindungen bilden mit einer Reihe von Anionen und Halogenokomplexen der Metalle schwerlösliche Niederschläge, die zum Teil in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind[1–5].

* II. Mitteilung diese Z. **152**, 158 (1956).

Von den Platinmetallen reagieren in salzsaurer Lösung Pd, Pt, Ir und Os unter Bildung gelb- bis braungefärbter Niederschläge, die durch Chloroform extrahierbar sind, während in bromwasserstoffsauren Lösungen mit allen Platinmetallen tiefer gefärbte, ebenfalls extrahierbare Verbindungen entstehen.

Die Lösungen dieser Verbindungen in Chloroform zeigen charakteristische Absorptionsspektren, die den in wäßriger Lösung der Halogenide zu beobachtenden stark ähneln und die zwei charakteristische Maxima aufweisen.

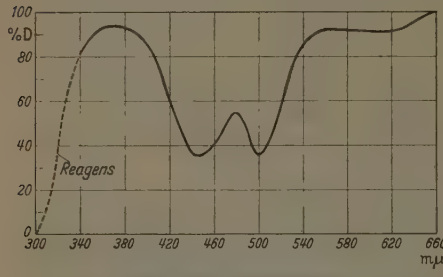


Abb. 1. Absorptionsspektrum der Iridium-Tetraphenylphosphoniumbromidverbindung

Durch die Möglichkeit der Ausschüttelung mit geringen Lösungsmittelmengen sind im Vergleich zur wäßrigen Lösung wesentlich tiefere Färbungen zu erreichen, so daß die photometrische Bestimmung geringer Gehalte möglich wird.

Iridiumchloridlösungen geben mit den verschiedenen Arsonium- und Phosphoniumverbindungen gelbe Niederschläge*, die mit gleicher Farbe von $CHCl_3$ extrahierbar sind. In bromwasserstoffsauren Lösungen entstehen blaßgelbe Niederschläge, die sich nur unvollständig in Chloroform lösen. Die Absorptionsspektren der mit den verschiedenen organischen Reagentien entstehender Färbungen ähneln sich außerordentlich; sie besitzen zwei charakteristische Maxima bei 450 und 500 mμ, die zur spektralphotometrischen Bestimmung geeignet sind. Abb. 1 zeigt das Absorptionsspektrum von Iridium(IV)-chlorid mit Tetraphenylphosphoniumbromid (Ausführung s. unten, 250 μg Ir, 10 ml $CHCl_3$, $d = 50$ mm).

Zur colorimetrischen Bestimmung von Iridium wurde Tetraphenylphosphoniumbromid (TPP) herangezogen, da dieses Reagens leicht erhältlich ist, die mit Iridiumchlorid entstehende Verbindung in $CHCl_3$ gut löslich ist und außerdem die übrigen Platinmetalle am wenigsten stören.

Da die Verteilung der Iridium-Tetraphenylphosphoniumverbindung zwischen wäßriger Schicht und Chloroform von der Acidität, dem Reagensgehalt der Lösung usw. abhängig ist, mußte der Einfluß dieser Faktoren auf die colorimetrische Bestimmung von Iridium sorgfältig untersucht werden.

* Diese Niederschläge eignen sich auch zum mikrochemischen Nachweis des Elementes und zur Abtrennung von Rh, worüber später berichtet wird.

Experimenteller Teil

Abhängigkeit der Extinktionen von der Acidität

In 15 ml der wäßrigen Lösung der angegebenen HCl-Konzentration befinden sich 3 ml der Reagenslösung (2%ig in Wasser) und 600 μg Ir. Zur Extraktion wird mit 25 ml $CHCl_3$ 3 min kräftig geschüttelt. Nach Filtration durch ein Papierfilter wird die Extinktion der organischen Phase in der 2 cm-Küvette des Spektralphotometers nach Kortüm gemessen. In der Vergleichsküvette befindet sich reines $CHCl_3$.

Abb. 2 zeigt, daß die Extinktion der organischen Schicht stark von der Acidität der wäßrigen Lösung abhängt, daß aber zwischen 0—0,2 n Salzsäure nur verhältnismäßig kleine Änderungen auftreten, so daß man die HCl-Konzentration in diesem Bereich wählen muß.

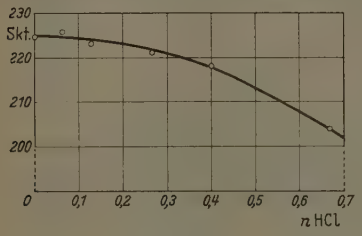


Abb. 2
Extinktion in Abhängigkeit von der Acidität

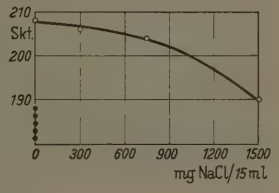


Abb. 3
Einfluß des Salzgehaltes auf die Extinktion

Einfluß von Reagensmenge, Volumen und Neutralsalzgehalt

Ändert man die Reagensmenge in obiger Ausführung bei gleichbleibender Acidität zwischen 1 und 6 ml der 2%igen wäßrigen Lösung, so zeigt sich, daß eine Zugabe von mehr als 3 ml der Reagenslösung keine Zunahme der Extinktion mehr bewirkt. Ebenso ist eine Änderung des Volumens der wäßrigen Schicht zwischen 10 und 25 ml bei gleichbleibender Acidität und Reagensmenge ohne Einfluß auf die Extinktion. Ein zweites Ausschütteln mit Chloroform gibt keine Färbung der organischen Phase mehr, selbst bei größeren Iridiummengen, woraus geschlossen werden darf, daß die Extraktion der Iridium-Tetraphenylphosphoniumverbindung quantitativ verläuft.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, bedingen steigende NaCl-Gehalte in der wäßrigen Lösung eine Abnahme der Extinktion der Chloroformschicht, wenn die Ausführung in der oben beschriebenen Weise erfolgt. Andere Neutralsalze zeigen unterschiedliche Wirkungen (s. Tab. 1, S. 20).

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß, obgleich kleine Neutralsalzgehalte in der Regel nicht stören, ihre Gesamtmenge möglichst gering zu halten ist. Nitrate, Sulfite und Perchlorate dagegen machen die Bestimmung des Iridiums mit Tetraphenylphosphonium unmöglich.

Tabelle 1. *Störung der Iridiumbestimmung mit Tetraphenylphosphoniumbromid durch verschiedene Zusätze*

Zusatz g	Skalenteile	Abw.	Störung
kein Zusatz	207	—	—
0,5 NH_4Cl	207	± 0	—
1,5 NH_4Cl	160	— 47	++
0,5 $MgCl_2 \cdot aq$	213	+ 6	—
1,5 $MgCl_2 \cdot aq$	180	— 27	+
0,5 $AlCl_3 \cdot aq$	207	± 0	—
1,5 $AlCl_3 \cdot aq$	182	— 25	+
0,5 $CaCl_2$	201	— 6	(+)
0,5 Na_2SO_4	206	— 1	—
1,5 Na_2SO_4	197	— 10	+
0,5 $K_2SO_4 \cdot aq$	175	— 32	++
0,5 $(NH_4)_2SO_4 \cdot aq$	206	— 1	—
0,5 $MgSO_4 \cdot aq$	205	— 2	—
0,5 $(Al)_2(SO_4)_3 \cdot aq$	180	— 27	+

Erläuterung: — keine Störung, + stört, ++ erhebliche Störung.
Nitrate. Die wäßrige Lösung bleibt braungelb, die organische Schicht aber farblos.
Sulfite. Wäßrige Lösung blaßgelb, organische Schicht farblos.
Perchlorat. Weißer Niederschlag von Tetraphenylphosphoniumperchlorat, stört.

Arbeitsvorschrift

Die 15—20 ml betragende, etwa 0,1 n salzsaure Lösung, die Ir als Ir^{IV}-Chlorid enthält, wird nach Zusatz von 3 ml der Reagenslösung (2%ig in Wasser) durch 3 minutiges Schütteln mit einer der Meßküvette entsprechenden Menge an $CHCl_3$ extrahiert. Nach Filtration der Chloroformschicht durch ein trockenes Papierfilter erfolgt die Messung der Extinktion im Spektralphotometer entweder in monochromatischem oder filtriertem Licht.

Beleganalysen

Wie aus den Tab. 2 und 3 hervorgeht, ist die Bestimmung sowohl unter Verwendung von Spektralfiltern als auch von monochromatischem Licht zur Extinktionsmessung möglich, wobei je nach der gegebenen Ir-Menge das Lösungsmittelvolumen zum Ausschütteln variiert wird.

Verhalten der übrigen Platinmetalle

Pd^{II} bildet unter den gleichen Bedingungen wie Ir^{IV} eine intensive gelbrote Fällung, die mit Chloroform ebenfalls extrahierbar und zur Bestimmung des Palladiums geeignet ist. Die Bestimmung des Iridiums wird bereits von kleinen Pd-Mengen gestört.

Os und Pt geben ebenfalls gefärbte, extrahierbare Fällungen, die in größeren Mengen stören.

Ruthenium bildet mit dem Reagens zwar keinen Niederschlag, dennoch stören die geringen Mengen der extrahierten Ru-TPP-Verbindung, da ihr Absorptionsspektrum dem der Ir-Verbindung ähnlich ist.

Tabelle 2. *Colorimetrische Bestimmung von Iridium mit Tetraphenylphosphoniumbromid*

Extinktionsmessung im Spektralphotometer nach KORTÜM. 25 ml $CHCl_3$, Filter GG 3 + BG 12; $d = 20$ mm. Die Eichkurve ist bei höheren Ir-Werten leicht gekrümmt

geg. µg Ir	gef. µg Ir	Abw.	geg. µg Ir	gef. µg Ir	Abw.
60	54	— 6	720	720	± 0
120	126	+ 6	750	746	— 4
150	161	+ 11	840	833	— 7
180	184	+ 4	900	898	— 2
240	233	— 7	960	947	— 13
360	360	± 0	1020	1027	+ 7
420	432	+ 12	1050	1044	— 6
450	455	+ 5	1140	1117	— 23
480	483	+ 3	1220	1210	— 10
540	550	+ 10	1260	1254	— 6
600	593	— 7	1350	1343	— 7
660	675	+ 15	1500	1497	— 3

Tabelle 3. *Spektralphotometrische Bestimmung von Iridium mit Tetraphenylphosphoniumbromid*

Zeiss-Spektralphotometer PM Q II, $d = 50$ mm; 10 ml $CHCl_3$. Extinktionsmessung bei 500 mµ. Die Eichkurve verläuft geradlinig

geg. µg Ir	gef. µg Ir	Abw.	geg. µg Ir	gef. µg Ir	Abw.
15,0	11,5	— 3,5	90,0	92,5	+ 2,5
30,0	29,5	— 0,5	105,0	109,5	+ 4,5
45,0	45,0	± 0	120,0	118,0	— 2,0
60,0	61,2	+ 1,2	135,0	134,5	— 0,5
75,0	70,5	— 4,5	150,0	151,0	+ 1,0

Rhodium(III) stört auch in größeren Mengen die Bestimmung des Iridiums nicht. Tab. 4 gibt einen Anhalt über die zulässigen Mengen an einem Platinmetall, wenn die Bestimmung von 100 µg Ir mit ± 1% Fehler ausgeführt werden soll.

Tabelle 4. *Zulässige Mengen von Platinmetallen bei der Ir-Bestimmung mit TPP*

Element	Best. im KORTÜM-Spektralphotometer µg	Best. im Zeiss-Spektralphotometer µg
Ru	25	35
Os	10—20	40
Pt	30	40
Pd	0,7	0,9

Bestimmung von Ir neben Rh

Die Bestimmung von Ir neben Rh und die Trennung der beiden Elemente macht in der praktischen Analyse der Platinmetalle mit Hilfe der bisher bekannten Methoden erhebliche Schwierigkeiten. Nach dem

vorstehend geschilderten Verfahren der colorimetrischen Ir-Bestimmung läßt sich diese Aufgabe jedoch mit Leichtigkeit lösen, wie die Ergebnisse der Tab. 5 zeigen, wobei genau nach der Arbeitsvorschrift S. 20 vorgegangen worden ist. Die Messung der Extinktion erfolgte im Zeiss-Spektralphotometer bei 5 cm Schichtdicke. Extrahiert wurde mit 10 ml $CHCl_3$.

Tabelle 5. *Bestimmung von Ir mit TPP neben Rh*

geg. µg Rh	geg. µg Ir	gef. µg Ir	Abw.	Ir : Rh
900	30,0	32,0	+ 2,0	1 : 30
900	30,0	30,9	+ 0,9	1 : 30
900	60,0	62,2	+ 2,2	1 : 15
1350	60,0	60,1	+ 0,1	1 : 23
1800	60,0	60,0	± 0	1 : 30
1350	90,0	90,1	+ 0,1	1 : 15
2700	90,0	89,8	— 0,2	1 : 30
2700	140,0	136,0	— 4,0	1 : 19

Ir-Mengen von 30—150 µg lassen sich also neben Rh-Gehalten von 1—2 mg bestimmen, wobei der Bestimmungsfehler nicht größer ist als in reinen Iridiumlösungen. Die Brauchbarkeit des Verfahrens dürfte somit bewiesen sein.

Zusammenfassung

Es wird auf die Möglichkeit der Verwendung von Tetraphenylarsoniumbromid zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Ir hingewiesen und gezeigt, daß die Bestimmung auch neben einem großen Überschuß an Rh durchführbar ist. Andere Platinmetalle stören die Bestimmung von Ir.

Die spektralphotometrischen Messungen wurden mit einem von der deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Gerät durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Geilmann danke ich für viele Hinweise und anregende Diskussionen, Herrn Prof. Dr. Horner für die freundliche Überlassung der organischen Präparate.

Literatur

[1] Dwyer, F. P., and N. A. Gibson: Analyst **76**, 548 (1951); vgl. diese Z. **144**, 398 (1955). — [2] Ellis, K. W., and N. A. Gibson: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 368 (1953); **9**, 275 (1953); vgl. diese Z. **142**, 373 (1954); **145**, 240 (1955). — [3] Tribalat, S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 115 (1951); vgl. diese Z. **135**, 438 (1952). — [4] Willard, H. H., and L. R. Perkins: Analyt. Chemistry **25**, 1634 (1953); vgl. diese Z. **146**, 453 (1955). — [5] Willard, H. H., and G. H. Smith: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 186, 269, 305 (1939); vgl. diese Z. **130**, 442 (1949/50).

Dr. R. Neeb, Mainz, Anorg.-chem. Institut der Universität

Aus der anorganisch-analytischen Abteilung des chemischen Instituts
der Universität Mainz

Die spektralphotometrische Bestimmung des Osmiums mit Tetraphenylarsoniumchlorid

Beiträge zur analytischen Chemie der Platinmetalle IV*

Von
ROLF NEEB

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 6. August 1956)

Osmium(IV)-chloridlösungen ergeben mit Tetraphenylarsoniumchlorid (TPA) hellgelbe, mit organischen Lösungsmitteln extrahierbare Niederschläge[1]. Das Absorptionsspektrum der mit Chloroform ausgeschüttelten Lösung zeigt zwei charakteristische, für colorimetrische Messungen geeignete Maxima, wie aus Abb. 1 hervorgeht.

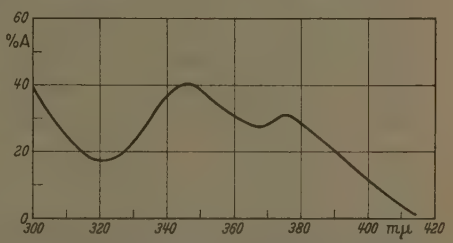


Abb. 1. Absorptionsspektrum der Osmium-Tetraphenylarsoniumchloridverbindung. 2,2 μg Os/ml; $d = 2$ cm

Die Extrahierbarkeit der Os-TPA-Verbindung ist stark abhängig von der Zusammensetzung der Lösung, so daß, wie zahlreiche Versuche zeigen, reproduzierbare Werte nur unter annähernd gleichen Arbeitsbedingungen erhalten werden können.

Da die Verteilungskoeffizienten der Verbindung zwischen wäßriger Lösung und Chloroform nicht besonders günstig sind, ist zur vollständigen Extraktion ein mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform notwendig (Verfahren I). Wenn die Zusammensetzung der wäßrigen Lösung, ihr Volumen und das des Lösungsmittels konstant gehalten werden, kann man auch auf eine vollständige Extraktion verzichten. Die Messung der unter diesen Bedingungen bei einmaligem Ausschütteln erhaltenen Färbungen führt zu durchaus vergleichbaren Werten, so daß ein vereinfachtes Bestimmungsverfahren möglich ist, sobald die Eichkurve in gleicher Weise aufgestellt wird (Verfahren II).

* III. Mitteilung diese Z. 154, 17 (1956).

Verfahren I

Arbeitsvorschrift. Die wäßrige Lösung geeigneter Acidität, die Osmium als Hexachlorokomplex enthält, wird mit 2 ml einer 1%igen wäßrigen Reagenslösung versetzt, auf etwa 10 ml gebracht und mit 5 ml Chloroform extrahiert. Dabei gehen etwa 80 bis 90% des Osmiums in die organische Schicht. Nach der Abtrennung des Chloroforms wird die wäßrige Schicht erneut mit ½ ml der Reagenslösung versetzt und mit 5 ml Chloroform extrahiert. In gleicher Weise wird noch 2—3mal extrahiert. Die vereinigten Chloroformlösungen werden im Meßkolben gesammelt, auf 25 ml aufgefüllt und durch ein trockenes Papierfilter in die Meßküvette filtriert. Die Messung erfolgt gegen reines Chloroform, wobei die Extinktionsmessungen bei 346 und 375 mμ ausgeführt werden (Quarzküvette d = 2 cm, Spektralphotometer PM Q II der Firma Zeiss).

Die doppelte Messung empfiehlt sich, da die Spektren im UV-Licht gegen geringe Verunreinigungen und dgl. sehr anfällig sind. Dabei wird das empfindlichere Absorptionsmaximum bei 346 mμ meist stärker betroffen. Divergieren also bei einer Os-Bestimmung die Werte beider Extinktionen, so ist dieser Wert nur mit Vorsicht zu verwenden und der Wert bei 375 mμ vorzuziehen.

Tab. 1 zeigt die Brauchbarkeit des Verfahrens an einigen nach obiger Arbeitsvorschrift ausgeführten Beleganalysen.

Tabelle 1. *Bestimmung von Os mit TPA*

Verfahren I

Os geg. µg	Os gef. µg	Abw.	Os geg. µg	Os gef. µg	Abw.
8,2	8,3	+ 0,1	32,8	36,0	+ 3,2
12,3	12,3	± 0	36,9	36,8	— 0,1
16,4	18,5	+ 2,1	41,0	40,0	— 1,0
24,6	23,2	— 1,4	12,3	12,0	— 0,3

Auch bei reinem Reagens tritt eine geringe Extinktion auf, die bei unreineren Präparaten recht erheblich werden kann. Daher ist sie durch einen Blindversuch in gleicher Weise zu ermitteln und bei der Auswertung der Messung zu berücksichtigen.

Auf Grund zahlreicher Versuche ergibt sich, daß die Verteilung der Osmium-TPA-Verbindung zwischen wäßriger Schicht und organischer Phase stark von der Acidität abhängt. Jedoch sind kleinere Schwankungen praktisch bedeutungslos. Als günstig erweist sich eine Acidität bis zu 1,2 n an HCl, die aber nicht wesentlich überschritten werden soll.

Neutralsalze (bis 1—2 g NaCl/10 ml) sowie Änderungen des Volumens der wäßrigen Lösung zwischen 8—12 ml beeinträchtigen die vollständige Extraktion des Osmiums nicht (Störung s. Verfahren II).

Verfahren II

Arbeitsvorschrift. Zur wäßrigen Lösung, die Os als $[OsCl_6]^{2-}$ und nicht mehr als 0,5 g NaCl enthält, werden 2 ml einer 1%igen wäßrigen TPA-Chloridlösung gegeben, anschließend wird auf genau 20 ml aufgefüllt. Diese Lösung, die nicht stärker als 0,2 n an HCl sein darf, wird im Scheidetrichter mit 10 ml $CHCl_3$ durch 3—5 min

kräftiges Schütteln extrahiert. Die Chloroformschicht wird anschließend durch ein Schwarzbandfilter in die Quarzküvette abgelassen. Die Extinktion wird bei 346 und 375 mμ gegen Chloroform gemessen und der Osmiumgehalt aus der in gleicher Weise aufgestellten Eichkurve ermittelt (Tab. 2).

Tabelle 2. *Bestimmung von Os mit TPA*

Verfahren II

geg. Os μg	gef. Os μg	Abw. μg	geg. Os μg	gef. Os μg	Abw. μg
2,75	2,31	— 0,44	13,75	14,30	+ 0,55
6,60	6,60	± 0	19,25	18,95	— 0,30
8,25	7,75	— 0,50	24,75	24,70	— 0,05
12,10	12,41	+ 0,31			

Das Verfahren gestattet die Bestimmung geringer Os-Mengen (2 bis 20 μg) mit befriedigender Genauigkeit.

Extrahiert man das Osmium nach Zusatz von 3 ml Reagenslösung aus 20 ml der wäßrigen Lösungen verschiedener HCl-Konzentrationen, so

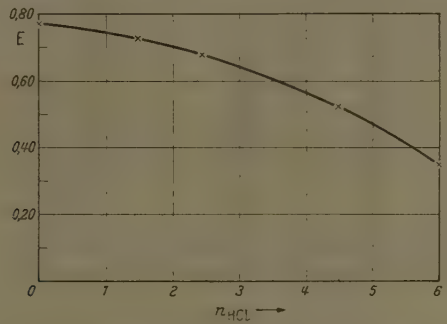


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion von der Acidität

zeigt sich eine erhebliche Abhängigkeit der Extinktion der organischen Schicht von der Acidität (Abb. 2). Die Gesamtkonzentration an HCl darf daher keinesfalls größer als 0,2—0,3 n sein.

Geringe Mengen an HCl können durch Neutralisation mit $NaHCO_3$ nach Zusatz des Reagenses (zur Vermeidung der Hydrolyse der Os-Lösung) beseitigt werden, wobei allerdings die Gesamtmenge des dabei entstehenden NaCl 0,5 g in 20 ml nicht überschreiten soll. Größere Mengen von HCl vertreibt man besser durch vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade, wobei unter bestimmten Bedingungen keine Verluste eintreten, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird.

Sulfite und Perchlorate stören die Bestimmung bereits in kleinen Mengen, Sulfate sind dagegen ohne Einfluß.

Da außer Osmium noch verschiedene Elemente mit TPA gefärbte und extrahierbare Verbindungen bilden, ist bei deren Anwesenheit die Os-Bestimmung undurchführbar.

Von den Platinmetallen reagieren Ruthenium und Rhodium nicht mit dem Reagens, so daß die Bestimmung des Os neben diesen beiden Elementen möglich sein dürfte. Da bei der Abtrennung kleiner Mengen von Os durch Destillation als Tetroxyd in der Regel Ruthenium sich mitverflüchtigt, ist der Nachweis der Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Os-Bestimmung auch in Anwesenheit von Ruthenium von besonderer Bedeutung.

Entsprechende Versuche, bei denen nach obigem Verfahren (Verf. II) Osmium neben Ruthenium in der 100fachen Menge bestimmt wurde, führten zu den in Tab. 3 zusammengefaßten Ergebnissen.

Tabelle 3. *Bestimmung von Os mit TPA neben Ru*

Ru* µg	Os geg. µg	Os gef. µg	Abw.	Os : Ru
100	5,5	5,9	+ 0,4	1 : 20
300	11,0	11,1	+ 0,1	1 : 30
600	11,0	12,0	+ 1,0	1 : 60
1500	11,0	11,3	+ 0,3	1 : 150
1000	5,5	5,4	— 0,1	1 : 200
1000	11,0	11,9	+ 0,9	1 : 100

* als $RuCl_3$.

Die beobachteten Fehler der Os-Bestimmung sind nicht wesentlich größer als in reinen Lösungen, womit die Brauchbarkeit des Verfahrens für die in Betracht kommenden Bereiche erwiesen sein dürfte.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die in schwach salzsaurer Lösung des Hexachloroosmats mit Tetraphenylarsoniumchlorid entstehenden schwach gelben, mit gleicher Farbe durch Chloroform extrahierbaren Verbindungen zur colorimetrischen Bestimmung geeignet sind und die Bestimmung geringster Osmiummengen gestatten, wobei selbst der 100—200fache Überschuß an Ru nicht stört.

Die spektralphotometrischen Messungen wurden mit einem von der deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Gerät durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Geilmann danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit und für viele Anregungen.

Literatur

[1] Neeb, R.: diese Z. 152, 158 (1956).

Dr. Rolf Neeb, Mainz, Anorg.-chem. Institut der Universität

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

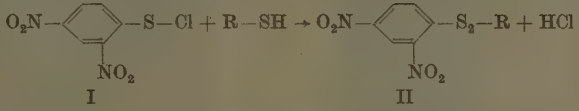
Über die Identifizierung von Mercaptanen durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenyl-schwefel-chlorid

Von

HORST BÖHME und HANS-DIETRICH STACHEL

(Eingegangen am 15. August 1956)

Es ist eine Reihe von Reaktionen bekannt, mit deren Hilfe man zu Identifizierungszwecken Mercaptane in kristalline Derivate überführen kann. Am häufigsten wird die Umsetzung mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol zu den gut kristallisierenden Dinitrophenylsulfiden angewandt[1]; die Methode hat aber den Nachteil, daß sie bei alkaliempfindlichen Mercaptanen versagt. In solchen Fällen hat sich bei uns neben der oft nur in schlechter Ausbeute verlaufenden und meist erhöhte Temperatur fordernden Umsetzung mit Phenylisocyanat zu den Thiocarbaminaten[3] die Reaktion mit 2,4-Dinitrophenyl-schwefelchlorid (I) bewährt. Sie verläuft sehr glatt und führt mit meist ausgezeichneten Ausbeuten zu den gut kristallisierenden und scharf schmelzenden unsymmetrischen Disulfiden (II). Vertreter dieser Klasse sind bisher nur ganz vereinzelt aus präparativem Anlaß dargestellt worden[2, 5, 6].



I II

Tabelle 1. *Eigenschaften von unsymmetrischen 2,4-Dinitrophenyl-disulfiden mit verschiedenen Substituenten R*

R	Schmp. °C	Umkristallisiert aus	Mol. Gew.	Berechnet			Gefunden		
				C	H	N	C	H	N
CH_3-	96	Äthanol	246,3	34,14	2,46		34,42	2,54	
$ClCH_2$-CH_2-	84	Äthanol	294,7	32,60	2,39	9,51	32,78	2,14	9,45
HO-CH_2-CH_2-	107	Äthanol-Petroläther	276,3	34,78	2,92	10,14	34,96	2,76	10,33
CH_3-CH_2-CH_2-	54	Äthanol-Petroläther	274,3	39,40	3,68		39,37	3,89	
$(CH_3)_2$CH-	62	Äthanol-Petroläther	274,3	39,40	3,68		39,57	3,71	
$ClCH_2$-CH_2-CH_2-	58	Äthanol-Petroläther	308,8	35,01	2,94		34,89	2,88	
$ClCH_2$-CHCl-CH_2-	106	Äthanol	343,2	31,50	2,35	8,16	31,42	2,38	7,91
C_6H_5-	86	Äthanol	308,3	46,75	2,61		46,49	2,75	
p-CH_3-C_6H_4-	114	Äthanol	322,4	48,43	3,13		48,24	3,26	
C_6H_5-CH_2-	112	Äthanol oder Benzol	322,4	48,43	3,13	8,69	48,29	3,26	8,39

In Tab. 1 (S. 27) sind die Eigenschaften von uns hergestellter Disulfide (II) aufgeführt, deren Gewinnung in der Weise erfolgte, daß zu einer Suspension von 0,6 g (0,0025 Mol) 2,4-Dinitrophenyl-schwefel-chlorid[4] in 3 bis 4 ml kaltem Äthanol unter Schütteln das Mercaptan in äquivalenter Menge oder in geringem Überschuß gegeben wurde. Meist löste sich dabei das Schwefelchlorid unter geringer Temperaturerhöhung auf, anschließend fiel das gebildete Disulfid aus, das sich in der Mehrzahl der Fälle aus Äthanol umkristallisieren ließ. Bei besonders leicht löslichen Disulfiden wurde mit Petroläther gefällt und aus Äthanol-Petroläthermischungen umkristallisiert.

Literatur

[1] Bost, R. W., J. O. Turner and R. D. Norton: J. Amer. chem. Soc. **54**, 1985 (1932); vgl. diese Z. **96**, 459 (1934). — [2] Danielsson, I., J. E. Christian and G. L. Jenkins: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **36**, 261 (1947); Chem. Zbl. **1948** I, 450. — [3] Davies, W., and W. E. Savige: J. chem. Soc. (London) **1950**, 317. — [4] Hubacher, M. H.: Org. Syntheses **15**, 46 (1935). — [5] Lecher, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 584 (1920). — [6] Lukaschewitsch, W. O., u. M. M. Ssergejeva: Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem.) **19**, 1493 (1949); Chem. Zbl. **1950** I, 1346.

Prof. Dr. H. Böhme, Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

Aus dem Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo (Japan)

Ein Verfahren der Elektronenbeugung zur chemischen Analyse

Von

Shigeto Yamaguchi

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 15. August 1956)

Die Wellenlänge der Elektronen ist von 0,03 AE bis 0,05 AE kontinuierlich zu verändern. Diese Eigenschaft der Elektronenwellen ist hier zur Analyse der kristallinen anorganischen Verbindungen mittels Elektronenbeugung verwendet worden. Die härteren Elektronen (Wellenlänge: etwa 0,03 AE) vermögen Kriställchen zu durchstoßen, die aus Atomen von größeren Ordnungszahlen aufgebaut sind. Dahingegen durchstrahlen die weicheren Elektronen (Wellenlänge: etwa 0,05 AE) nur die aus den leichteren Atomen bestehenden Kriställchen[1]. Dies deutet darauf hin, daß es durch abwechselnde Verwendung der härteren und der weicheren Elektronen möglich sein müßte, die Elemente mittels Elektronenbeugung zu erfassen.

Ein mechanisches Gemenge, das aus ThO_2- und MgO-Pulver (Molverhältnis $ThO_2 : MgO = 1 : 1$) besteht, dient als Versuchsprobe. Es handelt sich hier um ein schweres Element(Th) und um die leichteren

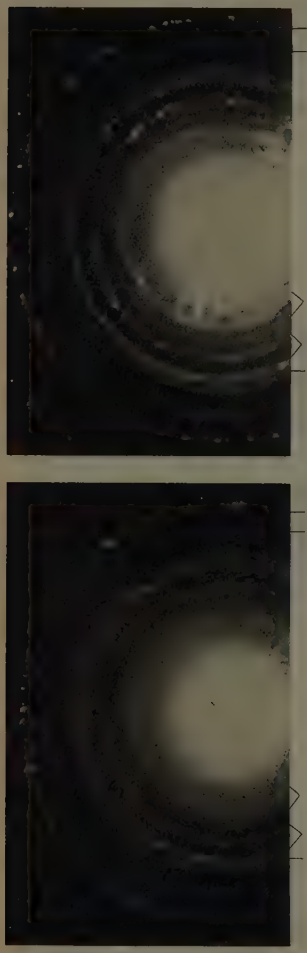


Abb. 1. Beugungsbild von ThO_2-MgO. Wellenlänge: 0,048 AE bei *a*, 0,030 AE bei *b*. In *b* sind die Ringe von ThO_2 stärker als in *a*. Kameralänge: 495 mm. Positiv *a* 2fach, *b* 4fach nachvergrößert. T: ThO_2, M: MgO

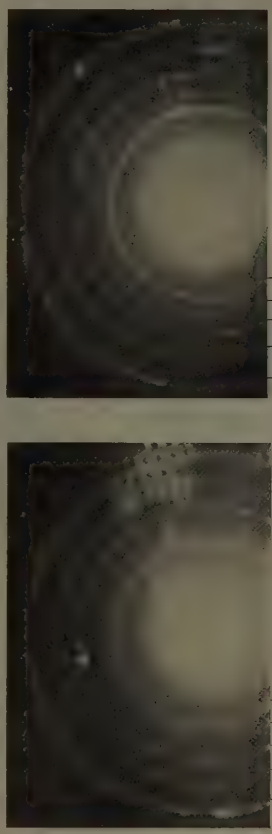


Abb. 2. Beugungsbild von ThO_2-NaF. Kamera und Vergrößerung wie bei Abb. 1. Wellenlänge: 0,046 AE bei *a*, 0,030 AE bei *b*. T: ThO_2, F: NaF

Elemente (Mg und O). Auch die zwei anderen Versuchsproben ThO_2-NaF und ThO_2-NiO sind in demselben Sinne wie bei ThO_2-MgO ausgewählt. Die Beugungsbilder der drei Proben sind in den Abb. 1—3

wiedergegeben. Die relativen Beugungsintensitäten sind in den Diagrammen ungefähr abzuschätzen. In jedem Beugungsdiagramm (Abb. 1 a, 2 a und 3 a mit den weicheren Elektronen erscheinen die für ThO_2 (CaF_2-Typ) charakteristischen Beugungsringe immer schwächer als in den Diagrammen (Abb. 1 b, 2 b und 3 b) mit den härteren Elektronen. Dahingegen bleiben die Intensitäten der für MgO, NaF und NiO (NaCl-Typ) charakteristischen Beugungsringe von den angewandten Wellenlängen annähernd unabhängig. Man erkennt dies besonders deutlich aus Abb. 4, in welcher die geschätzten Beugungsintensitäten aus den Diagrammen der Abb. 3 graphisch dargestellt sind. Die T-Werte steigen beim Übergang von 0,047 AE auf 0,028 AE stark an, während die N-Werte praktisch unverändert bleiben.

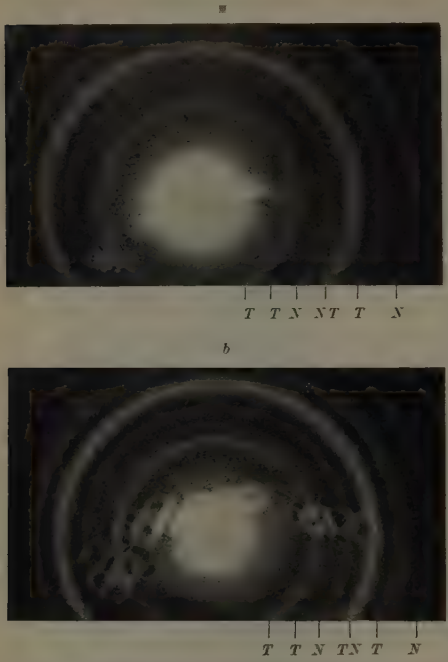


Abb. 3. Beugungsbild von ThO_2-NiO. Kamera und Vergrößerung wie bei Abb. 1. Wellenlänge: 0,047 AE bei *a*, 0,028 AE bei *b*. T: ThO_2, N: NiO

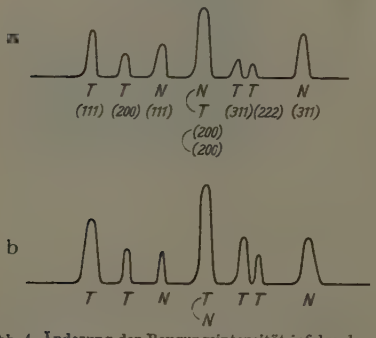


Abb. 4. Änderung der Beugungsintensität infolge der Änderung der Wellenlänge in Abb. 3 *a* und *b*

Die für ein bestimmtes Element charakteristischen Ringe lassen sich oft nur schwer aus dem bunten Beugungsbild auslesen, das ein mechanisches Gemenge aus verschiedenen Kristallen liefert. Macht man aber, wie in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagen, bei 2 verschiedenen Wellenlängen Aufnahmen, so wird die

Schwierigkeit geringer, da das Verfahren zur Auslese der gegen Änderung der Wellenlänge empfindlichen Beugungsringe führt. Man kann insbesondere feststellen, ob eine Probe sehr schwere Elemente enthält. Nach Messung der Netzebenenabstände und nach Beobachtung der von den Elektronenwellenlängen abhängigen Beugungsintensitäten läßt sich eine Materialanalyse erfolgreich ausführen.

Literatur

[1] Yamaguchi, Sh.: J. appl. Physics 25, 811 (1954). — Z. physik. Chem. N. F., 7, 115 (1956). — Z. Naturforsch. 11a, 255 (1956).

Sh. Yamaguchi, Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo (Japan)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. T. Török[1] konstruierte ein leicht herstellbares, handliches *Schwärzungstransformationsgerät* für die Spektralanalyse. Das Gerät besteht aus drei geraden Skalen, welche auf einem Brett befestigt, bzw. parallel verschiebbar sind und einem Projektionslineal, welches um einen Drehpunkt beweglich ist. Durch entsprechende Einstellung der Skalen, bzw. des Projektionslineals kann die Transformation leicht ausgeführt werden. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,001 transformierte Schwärzungseinheiten, unabhängig von der Größe des Schwärzungswertes. Durch eine kleine Änderung können auch $\Delta P, Y$ und ΔY bestimmt werden und durch Anbringung einer log *c*-Skala sogar die Konzentration.

Z. Nagy[2] gibt eine neue Methode zur Auswertung für das spektralanalytische Verfahren mit Anwendung successiver Zusätze, welches auch für den Fall gilt, daß der Exponent n der empirischen Gleichung $I = k \cdot c^n$ von der Einheit stark abweicht. Als Folge der Ableitung ergibt sich die Gleichung $1 + a_2 x \quad (1 + a_1 x)^\beta$, wo a_1 und a_2 die Menge der Zusätze, x den reziproken Wert der gesuchten Konzentration bedeuten. Der Wert β ergibt sich aus $\beta = \frac{\log I_2 - \log I_0}{\log I_1 - \log I_0}$ wo I_0, I_1 und I_2 die Intensitäten der gemessenen Linien mit und ohne Zusatz bezeichnen. Das Verfahren ist bedeutend einfacher als das Extrapolations- oder das Annäherungsverfahren und kann graphisch oder mit Hilfe von Nomogrammen zur Bestimmung der Konzentration benützt werden. J. Plank

Die spektrochemische Analyse mehrerer Kationen in wäßriger Lösung wird nach R.-Y. Mauvernay[3] nach folgendem *Arbeitsgang* durchgeführt. 5 ml der Lösung bzw. biologischen Flüssigkeit (*Vollblut, Plasma*) werden zur Zerstörung der organischen Substanz mit 12 ml Salpeter-Perchlorsäuregemisch abgeraucht (in dem das Bezugselement, Ni oder Li, enthalten ist) und dann mit 5 ml bidest. Wasser aufgenommen.

---

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) 8, 373—382 (1956). Univ. u. M. Rakosi-Werke, Budapest.

[2] Magyar Kémiai Folyóirat 61, 400—403 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Medizin. Univ., Debrecen (Ungarn).

[3] C. R. Acad. Sci. (Paris) 242, 1316—1318 (1956).

Davon füllt man 1,5 ml in ein Schiffchen, durch das sich eine Scheibenelektrode aus Graphit mit 5 U/min bewegt. Der Abstand der Gegenelektrode beträgt 3 mm. Der Verf. benutzt einen Quarzspektrographen mittlerer Dispersion und zur Anregung einen Gleichstrom-Abreißbogen (10 A), der von einem energiearmen Hochfrequenzfunken gezündet wird. Die mitgeteilten Werte für *Mangan, Kupfer, Kobalt, Zink* und *Eisen* (30 μg/ml) sind nach Angaben des Verf. gut reproduzierbar (Bezugselement Nickel). Außerdem wurden nach diesem Verfahren *Na, K, Ca, Mg, Au, Ag* und *Cd* bestimmt. Eine Überprüfung mit flammenspektrometrischen, photometrischen, chemischen und polarographischen Methoden ergab gleiche Ergebnisse; z. T. war die spektrochemische Methode den anderen Verfahren überlegen.

H. Specker

Vakuumspektroskopie. E. Lüscher[1] gibt einen zusammenfassenden Überblick über Probleme und Methoden der *Vakuumspektroskopie*. Nach einer kurzen Einleitung werden die optischen Materialien für das Vakuumgebiet besprochen, wobei besonders auf das Absorptionsvermögen von Flußspat und anderen Substanzen eingegangen wird. Es wird dann die optische Montierung von Vakuumspektrographen besprochen und zwar besonders Prismenspektrographen und Gitterspektrographen mit normalem und mit streifendem Einfall. Bei der Behandlung vakuumtechnischer Fragen geht der Verf. auf die Lichtabsorption von Sauerstoff und Wasserdampf ein, sowie auf die Gefährdung der Beugungsgitter durch Quecksilberdampf. Für die Anregung kommen im Vakuum-UV speziell Funkenentladungen in Frage. Die Registrierung der Spektren erfolgt auf Schumann-Platten, sowie durch Verwendung von direktanzeigenden photoelektrischen Empfängern. Schließlich bespricht der Verf. Anwendungen im Gebiet der Emissionsspektrographie, wobei besonders der *Nachweis der Elemente Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel für die Stahlanalyse* interessiert.

J. van Calker

Einen Beitrag zur statistischen Ermittlung optimaler Bedingungen für die Photometrie liefert R. Bontemps[2] am Beispiel der *Ergotaminbestimmung mit Schwefelsäure und Vanillin nach* Freudweiler. Verfasser befürwortet das von G. E. P. Box und K. B. Wilson[3] angegebene statistische Verfahren, bei dem man mit der kleinstmöglichen Zahl von Experimenten auskommt, um die Bedingungen herzustellen, unter denen ein optimaler Endeffekt der gewünschten Reaktion eintritt. Bei der photometrischen Ergotamintartratbestimmung hängt die Farbstoffbildung von 3 Variablen ab: 1. Konzentration der Schwefelsäure, 2. Vanillinmenge und 3. Temperatur. Bei 12 unter sich verschiedenen Ansätzen stimmen die experimentellen Werte mit den theoretischen genügend genau überein. Das zeitsparende Verfahren der beiden Autoren ist zu empfehlen.

E. Müller, Würzburg

Spektrophotometrische Messungen von kleinsten Flüssigkeitsmengen in Filterphotometern und Monochromator-Spektralphotometern und die Berechnung der größtmöglichen Schichtdicke bei kleinsten Volumen beschreibt G. Hansen[4]. Als einfachster Fall wird ein Filterphotometer mit einer Glühlampe als Strahlungsquelle, ein Grünfilter (5500 Å) mit Halbwertsbreite von 220 Å und einem Gesamtdurchlaß von 1/2000, als Empfänger ein Photoelement mit einer Empfindlichkeit von 300 μA/Lumen und einem Anzeigeinstrument mit 20 μA Vollausschlag betrachtet. Es leitet sich zwischen dem Volumen (V) und der Schichttdicke (S) die Beziehung $V = S^2 \times 0{,}27$ ab, d. h., wenn zur Messung eine Schichtdicke von

[1] Chimia **9**, 298—302 (1955). Polytechn. Schule Univ. Lausanne (Schweiz).
[2] J. Pharmac. Belgique, N. S. **10**, 369—378 (1955). Assoc. Pharmaceut. Belge.
[3] J. Roy. statist. Soc. **13**, Nr. 1, 2.
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 406—413. Fa. Zeiss, Oberkochen.

10,0 cm verwendet werden soll, werden zur Füllung der Küvette mindestens 27 ml benötigt. Wenn das Photometer an Stelle der Glühlampe mit einer Quecksilberlampe ausgerüstet wird, so wird das Verhältnis günstiger. Es ergibt sich $V = S^2 \cdot 0{,}045$; hier braucht man also zur Füllung der Küvette nur 4,5 ml Flüssigkeit. Der Proportionalitätsfaktor hängt also bei Filterphotometern nur von den Eigenschaften der Lichtquelle und des Empfängers ab. Wird ein Spektralphotometer mit Monochromator benutzt und die Bedingung erfüllt, daß der Austrittsspalt quadratischen Querschnitt hat, so ist das Verhältnis von Volumen und Schichtdicke im wesentlichen von seinem Auflösungsvermögen bestimmt. Es ergibt sich bei 5500 Å für das der Berechnung zugrunde gelegte Zeiss-Spektralphotometer PMQ II die Beziehung $V = S^2 \cdot 0{,}0007$. Hier benötigt man also bei 10 cm Schichtdicke ein Volumen von etwa 0,1 ml. Zur optischen Einrichtung werden noch einige technische Hinweise gegeben. Das genannte Gerät ist somit als Mikrospektralphotometer brauchbar und die Grenzen seiner Leistungsfähigkeit sind abgesteckt. H. Pohl

In einer Übersicht über die Analyse und Herstellung stabiler Isotope beschreibt M. Roth[1] die Grundlagen der Massenspektroskopie und die Ausführung, Verwendung und Bedienung der Massenspektrometer. Er weist dann kurz auf die Möglichkeiten der Isotopenanalyse bei schwerem Wasser auf Grund der Dichten, die Analyse von D-H-Gemischen auf Grund der thermischen Leitfähigkeit und auf Isotopenanalysen auf Grund der Unterschiede in den Emissions- und Ultrarot-Absorptionsspektren hin. Der Massenspektrometrie wird jedoch wegen ihrer universalen Anwendbarkeit und der größeren Genauigkeit der Vorzug gegeben. Im zweiten Teil wird die Isotopentrennung durch elektromagnetische und Diffusions-Verfahren kurz behandelt. Für die UF_6-Trennung werden einige Angaben gemacht. Die Möglichkeit der Isotopentrennung durch Zentrifugieren und durch Thermodiffusion wird erwähnt. — Schließlich behandelt der Verf. die Herstellung von schwerem Wasser durch Elektrolyse und nennt Kosten und einige Konstruktionseinzelheiten einer Destillationsanlage zur D_2O-Gewinnung und einer Anlage zur Trennung von D_2 und H_2 durch Destillation. J. Rasch

Aktivierungsanalyse. Einen Überblick über die *Aktivierungsanalyse*, deren Prinzip und praktische Ausführung gibt G. Keömley[2]. Der Atomkern des zu bestimmenden Elements wird mit Hilfe von Teilchen großer Energie in sein radioaktives Isotop umgewandelt und die so entstandene Aktivität ist das Maß des gesuchten Elementes. Die Genauigkeit ist von der Kenntnis der absoluten Zerfallsgeschwindigkeit, des Fluxes und des Aktivierungs-Wirkungsquerschnittes abhängig. Da die Messung dieser teils veränderlichen Größen sehr schwierig ist, werden in der Praxis nicht absolute Messungen, sondern Vergleichsmessungen ausgeführt. Die das Element in unbekannter Menge enthaltende Probe und ein Standard, dessen Zusammensetzung annähernd der Probe entspricht und der das Element in bekannter Konzentration enthält, werden unter genau gleichen Bedingungen bestrahlt und dann wird die Aktivität beider gemessen. Die theoretischen Grundlagen, Fehlerquellen, Korrekturen werden diskutiert und die Anwendungsmöglichkeiten besprochen. J. Plank

Ausgehend von dem Beispiel der *Bestimmung von Arsen in biologischem Material durch Neutronenaktivierung* geben E. N. Jenkins und A. A. Smales[3] in einer ausgezeichneten, allgemeinen Zusammenfassung einen Überblick über die Aktivierungs-

[1] Chim. analytique **38**, 3—14 (1956).

[2] Magyar Kémikusok Lapja **11**, 82—86 (1956) [Ungarisch]. Akad. Wiss., Budapest.

[3] Quart. Rev. (chem. Soc., London) **10**, 83—107 (1956). Atom. Energy Res. Establ. Harwell, Didcot, Berks. (England).

analyse. Nach der Beschreibung der Bestrahlung im Reaktor, der unter Umständen notwendigen chemischen Trennungen gehen sie auch auf die verschiedenen Meßmethoden ein. Anschließend beschreiben sie die Abschätzung der Methode in Hinsicht auf ihre Nützlichkeit in speziellen Fällen, indem sie folgende Fragen diskutieren: A) Welche Eigenschaften der radioaktiven Nuklide werden gemessen; B) Welche Elemente können bestimmt werden und wo liegt deren untere Grenze; C) Mit welcher Sicherheit kann das Element identifiziert werden; D) Können einige Elemente gleichzeitig bestimmt werden und E) Welche Fehler können in den Ergebnissen auftreten. Zum Schluß zeigen die Verff. an Hand von Veröffentlichungen die Anwendungsmöglichkeiten in der Geochemie, Biologie, Festkörperphysik, Kernphysik und der zerstörungsfreien Materialprüfung auf (72 Literaturzitate).

Von G. J. Atchison und W. H. Beamer[1] wird eine eingehende Beschreibung der gut bekannten Methode der Aktivierungsanalyse gegeben, wobei besonders auf die *durch thermische Neutronen in den Halogenen induzierbare Aktivität* eingegangen wird. Die Neutronen werden mit Hilfe eines van de Graaff-Beschleunigers durch die Reaktion $^{9}Be + {}^{2}D \rightarrow {}^{10}B + {}^{1}n + 4{,}3$ MeV erzeugt. Es werden genaue Einzelheiten über den Be-Target, den Paraffin-Moderator, den Zusammenhang zwischen Neutronen-Flux und induzierter Aktivität, die räumliche Verteilung der thermischen Neutronen, deren Messung und den dabei auftretenden Fehlern gegeben. — Anschließend besprechen die Verff. ausführlich die bei den einzelnen Halogenen auftretenden, bekannten radioaktiven Nuklide und deren Messung. Aus den angegebenen Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß Chlor bis herab zu 0,02 mg mit einem Fehler von $\pm$ 15%, Brom bis herab zu 1 μg mit einem Fehler von $\pm$ 15%, Jod bis 0,7 μg mit einem Fehler von $\pm$ 15% und Fluor in Mengen von 0,5—25 mg mit einem Fehler von $\pm$ 20 bzw. $\pm$ 3,5% für die 25 mg-Präparate bestimmt werden kann. Für das Fluor wurde eine automatisch arbeitende Apparatur entwickelt, welche die Messung von radioaktiven Nukliden mit einer Halbwertszeit von 10 sec nach der Neutronenbestrahlung ermöglicht. Die Bestimmung der Halogene nebeneinander ist nur in wenigen speziellen Fällen möglich, nämlich: 1. Chlor neben Brom und Jod, wenn mit einem γ-Spektrometer die Linien mit 2,1 bzw. 1,6 MeV des Cl-38 ausgemessen werden; 2. Fluor neben wenig Chlor. — Die Bestimmung der Halogene wird durch alle Elemente gestört, welche durch Neutronen ebenfalls aktiviert werden und dann eine Strahlung mit ähnlicher Halbwertszeit besitzen.

Zur Herstellung von Präparaten mit sehr kleiner Selbstabsorption entwickeln B. D. Pate und L. Yaffe[2] eine neue Methode. Dazu dampfen sie das gewünschte radioaktive Nuklid in Form eines organischen Komplexes, z. B. ^{63}Ni-Dimethylglyoxim, Benzidinsulfat für ^{35}S, ^{60}Co-1-Nitroso-2-naphthol, im Hochvakuum (10^{-6} Torr) auf eine sehr dünne Folie auf. Als Folienmaterial benutzen sie VYNS. Die auf diese Weise erhaltenen Präparate sind wesentlich feiner kristallin als die nach den bisher bekannten Methoden erzeugten. Als Testsubstanz benutzen Verff. Ni-Dimethylglyoxim mit dem besonders weichen β-Strahler ^{63}Ni (Maximalenergie 67 KeV). Es treten dabei ab einer Flächenbelegung von 30 μg/cm^2 Abweichungen von dem normalen Verlauf der Selbstabsorptionskurve auf. Durch die Extrapolation auf die unendliche Schichtdicke entsteht ein Fehler von $\pm$ 1%. Einzelheiten auch über die Verdampfungsapparatur sind im Original enthalten. H. Münzel

Elektrolytische Abscheidung von radioaktiven Stoffen. Joliot[3] entwickelte zum Studium der elektrochemischen Eigenschaften von hochspezifischen radioaktiven

[1] Analyt. Chemistry **28**, 237—243 (1956). The Dow Chem. Co., Midland, Mich.
[2] Canad. J. Chem. **34**, 265—274 (1956). McGill Univ., Montreal, Queb. (Canada).
[3] J. Chim. physique **27**, 119 (1930).

Stoffen eine Methode, welche es erlaubt, das Kathodenpotential und die abgeschiedene Menge gleichzeitig zu bestimmen. Es ist dadurch möglich, das durch die Zersetzungsprodukte, welche von den radioaktiven Strahlen in der Lösung gebildet werden, entstehende Polarisierungspotential zu eliminieren. Die von E. JOLIOT[1] angegebene Apparatur wird nun von W. H. POWER und J. W. HEYD[2] soweit verbessert daß es möglich ist, das Kathoden- bzw. Anodenpotential und die Aktivität der abgeschiedenen Menge mit Hilfe einer Ionisationskammer kontinuierlich zu messen bzw. automatisch schreiben zu lassen. Als strahlendurchlässige Kathode benutzen sie eine 0,00025 cm dicke Gold- oder Platinfolie. Einzelheiten der Apparatur und Schaltskizzen sind dem Original zu entnehmen. An Polonium wird die Wirkungsweise und Leistungsfähigkeit der beschriebenen Anordnung demonstriert.

H. MÜNZEL

Quantitative Analyse von Pulvermischungen mit einem GEIGER-Zähler-Röntgendiffraktometer. An Hand von Versuchsergebnissen zeigen Y. HAGINO, G. HASHIZUME und S. TAKASHIMA[3], daß die Genauigkeit der Analyse von NaCl- und KCl-Gemischen mit Hilfe eines Röntgendiffraktometers mit GEIGER-Zählrohr durch die Beachtung der folgenden 3 Punkte verbessert werden kann: 1. Die Probe muß sehr gut gepulvert und gemischt sein. 2. Es muß ein großer Spalt benutzt werden. 3. Die Höhe und die Breite des Beugungsfeldes muß zur Intensitätsberechnung herangezogen werden. Der relative Fehler der Bestimmung von $\pm$ 11% kann durch Mittelwertsbildung aus 5 Bestimmungen auf $\pm$ 5% herabgedrückt werden.

H. MÜNZEL

Das Verfahren der Fällungschromatographie anorganischer Ionen durch Diffusion in Gele wurde von M. MILONE, G. CETINI und F. RICCA[4] weiterentwickelt[5]. Es wurden *Agar-Agar* und *Stärke* verwendet und als Fällungsmittel *Dikaliumphosphat, Natriumarsenit, Natriumtetraborat* und *Natriumsilicat*. — Das Agar-Agar wird zu 1 g in 100 ml der wäßrigen Lösung des Fällungsmittels gelöst, warm filtriert und in Reagensgläser zu 10 cm hohen Gelschichten erstarren gelassen. Das Stärkegel bereitet man durch Auflösen von 6 g Stärkemehl in 100 ml Fällungsmittellösung. Auf die Geloberfläche pipettiert man nach 24 Std 0,5 ml der (0,1 m) Lösungen der Nitrate. Das Chromatogramm entwickelt sich im Verlauf von 1 bis 3 Tagen. Die Agar-Agar-Säule kann durch rasches Eintauchen des Reagensglases in kochendes Wasser und Umkehren herausgenommen werden. Bei der Stärkegelsäule ist es zumeist notwendig, das Reagensglas zu zerbrechen. Nachstehend ist die Reihenfolge der optimal trennbaren Kationen mit Angabe der dafür besonders geeigneten prozentualen Konzentration des Fällungsmittels in ( ) wiedergegeben: 1. Dikaliumhydrogenphosphat: Agar-Agar a): Fe^{3+} — Al^{3+} (2), Fe^{3+} — Cu^{+} (1,5); Fe^{3+} — Cd^{2+} (1); Hg_2^{2+} — Cu^{2+} (1); Pb^{2+} — Cu^{2+} (1). — Stärke b): Fe^{3+} — Cu^{2+} (0,5); Fe^{3+} — Cd^{2+} (1). 2. Natriumarsenit a): Fe^{3+} — Al^{3+} (0,4); Fe^{3+} — Cu^{2+} (0,4); Hg_2^{2+} — Cu^{2+} (0,4); Cu^{2+} — Co^{2+} (0,8). — b): Fe^{3+} — Al^{3+} (0,4); Fe^{3+} — Cu^{2+} (0,4); Fe^{3+} — Pb^{2+} (0,4). 3. Natriumtetraborat a): Fe^{3+} — Cu^{2+} (0,8); Cu^{2+} — Ni^{2+} (1,2) Cu^{2+} — Co^{2+} (1,2); Al^{3+} — Cu^{2+} (0,8). — b): Fe^{3+} — Pb^{2+} (1,2); Fe^{3+} — Cu^{2+} (1,2). 4. Natriumsilicat: a): Fe^{3+} — Pb^{2+} (1,5). — b): Fe^{3+} — Al^{3+} (1); Fe^{3+} — Pb^{2+} (1); Fe^{3+} — Cu^{2+} (1). Die wiederholt beobachtete Entstehung rhythmischer Chromato-

[1] J. Chim. physique **27**, 119 (1930).

[2] Analyt. Chemistry 28, 523—525 (1956). Monsanto Chem. Co., Miamisburg, Ohio.

[3] Jap. Analyst. **5**, 91—95 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Central Res. Inst. of Industry, Hyogo Pref. (Japan).

[4] Ann. Chimica **45**, 1018—1025 (1955). Univ. Turin (Italien).

[5] M. MILONE u. Mitarb.: Ann. Chimica **43**, 648, 652, (1953); vgl. diese Z. **143**, 441 (1954); **144**, 119 (1955).

gramme (LIESEGANG-Phänomen) in verschiedenen Formen, z. B. nach Art von Überlappungen, etwa im Falle der Trennung von Zn^{2+} — Co^{2+} und Zn^{2+} — Hg_2^{2+} und an Agar-Agar mit Natriumarsenit, von Fe^{3+} — Pb^{2+} und Pb^{2+} — Cu^{2+} an Gelatine, sowie von Fe^{3+} — Pb^{2+} und Hg_2^{2+} — Al^{3+} an Stärke mit Natriumtetraborat, und endlich von Fe^{3+} — Pb^{2+} an Gelatine, Hg_2^{2+} — Cu^{2+} an Agar-Agar und Hg_2^{2+} — Al^{3+} an Stärke mit Natriumsilicat wird beschrieben. H. FREYTAG

Gasanalyse. In einem Bericht über ein *Symposium über die Gaschromatographie*[1] werden in Anlehnung an die extraktive Destillation auch Ergebnisse über die thermodynamische Behandlung der Gaschromatographie an flüssiger stationärer Phase mitgeteilt. Im übrigen wird über die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen, von Bor- und Siliciumhydriden, über Grundsätzliches zu den Trennmethoden und schließlich auch über Katharometer als Registriergeräte berichtet.

F. VAN DE CRAATS[2] hat neue Messungen zur *Gaschromatographie von Kohlenwasserstoff-Gasgemischen* (C_1—C_5) angeführt. Zur Verwendung kommt die Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie[3], die sich als das beste Hilfsmittel zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen erwiesen hat. Allgemein wird festgestellt, daß Trennungen gelingen, sobald das Verhältnis der Retentionsvolumina zweier Komponenten über 1,10 liegt, ferner daß zwischen 50 und 100° C siedende Substanzen bei ein und derselben Säulentemperatur (30° C) getrennt werden können, sobald Säulenlänge und flüssige stationäre Phase optimal gewählt sind (für gesättigte Kohlenwasserstoffe z. B. Paraffin, für Olefine polare Flüssigkeiten). Wasserfreie Lösungen von $AgNO_3$ in Benzylcyanid sind besonders geeignet für die Trennung von trans-2-Buten, iso-1-Buten, cis-2-Buten, 1-Buten und 1,3-Butadien, die sich in dieser Reihenfolge dann trennen lassen. Flüssige Phase und Temperatur beeinflussen in der Hauptsache die Retentionsvolumina, Diffusionsvorgänge die Breite der Elutionsspitzen. Vorteilhaft sind oft geringere Gehalte an flüssiger Phase (15—25%) auf Celite 545 (Korngröße 20—40μ). An 6 mm weiten Säulen soll die Strömungsgeschwindigkeit zwischen 0,5 und 3 l/Std liegen [Sterchamol (0,2—0,3 mm Korngröße) besitzt äquivalente Trennwirkung]. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit ist der Durchmesser der Säule ohne Einfluß auf die Trennwirkung. — Zur quantitativen Analyse kann entweder die Wärmeleitfähigkeitsmethode oder eine Volum- oder Druckmessung ausgewertet werden, die beide neben der Auswertung der Elutionsspitzen eingehend behandelt werden.

Zu beiden Methoden werden Geräte angegeben, mit denen Trennungen von Mehrkomponentengemischen (bis zu 9) ausgeführt und deren Registrierdiagramme angegeben sind.

Über die apparativen Erfordernisse zur Ausführung quantitativer gaschromatographischer Analysen haben M. DIMBAT, P. E. PORTER und F. H. STROSS[4] ausführlich berichtet. Die wesentlichen Neuerungen an dem verwendeten und in Abb. 1 wiedergegebenen Gerät, mit dem die chromatographische Trennung nach A.T. JAMES und A. J. P. MARTIN[5] erfolgt, sind: Die Probe wird nicht in den Strom des Trägergases injiziert, sondern als abgewogene Probe in die Kammer *A* eingegeben (in Ampullen, welche in der Kammer zerstört werden), die erforderlichenfalls eva-

[1] Analyst (London) **81**, 52—58 (1956).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 136—149 (1956). Koningl. Shell-Lab., Amsterdam (Niederlande).

[3] Vgl. dazu diese Z. **152**, 214—217, 441—442 (1956).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 290—297 (1956). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA).

[5] Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449 (1954).

kuiert werden kann und deren Volumen (10 ml) bekannt ist. Hier wird die Probe zunächst vollständig verdampft und erst als Dampf mit Trägergas in die Säule geschickt, wozu eine Reihe von HOKE-Diaphragmenhähnen mit Schnellverschluß und geringstem toten Volumen verwendet wird. Da die Länge der Säule für die Trennwirkung maßgebend ist, werden Kupferrohrspiralen verwendet, (z. B. 3 m lang, 4,2 cm Rohr-Durchmesser) die in ein Temperierbad eingehängt und mit zerkleinerten, feuerfesten Kieselgursteinen (Johns-Manville C-22) gefüllt sind (Korngröße 0,25—0,4 mm), die sich besser als feinkörniges Celite-Pulver bewähren. Die Kieselgursteinchen können mit 40 g flüssiger Phase je 100 g beladen werden, ohne daß Störungen auftreten; sie lassen außerdem eine erhöhte Trennwirkung erreichen. Die

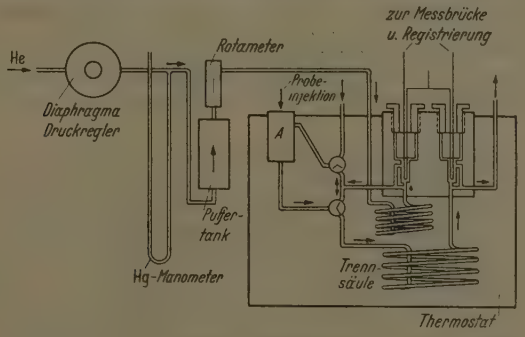


Abb. 1. Anordnung zur Gaschromatographie nach DIMBAT u. Mitarb.

flüssige Phase (Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Ketone, Aldehyde und Chloride) wird in leicht abdampfbarem Lösungsmittel aufgebracht, das Füllgut wird nach Abdampfen auf dem Dampfbad bei 105° C nachgetrocknet. Zur Analyse wird Helium als Trägergas verwendet, da seine Wärmeleitfähigkeit diejenige der organischen Dämpfe um etwa eine Zehnerpotenz übertrifft und Unterschiede der Wärmeleitfähigkeit der zu analysierenden Proben daher nur wenig (bis zu 3,5%) ins Gewicht fallen. (Wasserstoff wird wegen zu hoher Reaktionsbereitschaft nicht verwendet.) Mit besonderer Ausführlichkeit werden Abhängigkeit und Ausführung der Wärmeleitfähigkeitsmessung sowie der Bau empfindlicher und zuverlässiger Meßzellen, auch die Temperierung und die Messung der Strömungsgeschwindigkeit erörtert. Die Gesamtanordnung ist so ausgelegt, daß das registrierte Chromatogramm aus hohen und schmalen Elutionsspitzen besteht, und daß bei geringen Substanzgehalten die Spitzenhöhe als quantitatives Maß verwendet werden kann, wenn mit Eichaufnahmen verglichen wird. Wird die von der Elutionsspitze gebildete Fläche ausgewertet, dann liegt der mittlere Fehler für ein Gemisch aus 5 Kohlenwasserstoffen zwischen 6 und 10% je nach dem verwendeten Auswerteverfahren (Planimeter, Wägen des Kurvenausschnitts, Bestimmen der Halbwertsbreite). Wird auf Eichchromatogramme bezogen, so kann die Abweichung wesentlich herabgesetzt werden (0,8% bei der Halbwertsbreite). Alle Auswerteverfahren werden diskutiert.

Mit einer ähnlichen prinzipiell nur wenig veränderten Apparatur haben E. M. FREDERICKS und F. R. BROOKS[1] *Gasanalysen an Kohlenwasserstoffgemischen* ausgeführt. Zur Erhöhung der Trennwirkung wird an einer Zweistufensäule chromatographiert, so daß in erster Stufe an 180 cm Celite 545 mit Diisodecylphthalat (40 g

[1] Analyt. Chemistry 28, 297—303 (1956). Shell Development Co., Emeryville.

je 100 g Celite) bei 35° C und 45 ml Helium je Minute vor allem die Paraffine unterschiedlicher Siedepunkte getrennt werden. In zweiter Stufe wird an 480 cm langer Celite 545-Säule mit Dimethylsulfolan (2,4-Dimethyltetrahydrothiophen-1,1-Dioxyd; 40 g je 100 g Celite) auch die Trennung von Olefinen und Paraffinen gleicher Kohlenstoffzahl erreicht. — Es wird die Trennung einer Reihe bekannter Gemische (Phillips Petroleum Co.) beschrieben, die zum Teil an noch längeren Säulen (bis zu 15 m) ausgeführt und deren Registrierchromatogramme angegeben sind. Die hervorragende Leistungsfähigkeit wird durch das Chromatogramm eines 19-Komponentengemisches illustriert, bei dem Äthan, Äthylen, Propan, Propylen, Isobutan, n-Butan, 1-Buten, Isobutylen, Isopentan, trans-2-Buten, cis-2-Buten, n-Pentan, 3-Methyl-1-Buten, 1,3-Butadien, 1-Penten, 2-Methyl-1-Buten, trans-2-Penten, cis-2-Penten und 2-Methyl-2-Buten quantitativ als Elutionsspitzen im Chromatogramm erscheinen. Ausgewertet wird planimetrisch, wobei im Falle ineinanderfließender Spitzen die Fläche am Minimalwert senkrecht geteilt wird. Bei nicht zu langsamer Registrierung, also bei schmalen Elutionsspitzen, hat sich dies Verfahren sehr gut bewährt.

Schließlich haben F. T. Eggertsen, H. S. Knight und S. Groennings[1] über die *Trennung von C_5- und C_6-Saturaten* an der gleichen Apparatur berichtet und die Trennung sehr ähnlicher Komponenten noch dadurch verbessert, daß der Säuleninhalt modifiziert ist: Es erfolgt nur ein geringer Zusatz flüssiger Phase, so daß auch die Trennkraft des Trägers erhalten bleibt. Am besten bewährte sich Pelletex (ein Ofenschwarz) mit 1,5% Squalan (verzweigtes Paraffin $C_{30}H_{62}$), das mit Petroläther aufgetragen wird. An derartigen Säulen (15 bzw. 3 m als Spirale) werden besonders steile Elutionsspitzen, vor allem ohne Schwanzbildung erhalten. Bei 40° C werden in 10 mg Probe bei 20 ml/min Helium an der 15 m langen Säule (6 mm Durchmesser) 2-Methylbutan, n-Pentan, Cyclopentan, 2,2-Dimethylbutan, 2,3-Dimethylbutan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, Methylcyclopentan, n-Hexan und Cyclohexan in der angeführten Reihenfolge einwandfrei in etwa 2 Std getrennt. Der Fehler der quantitativen Bestimmung liegt bei 0,5%. Auffällig ist, daß die C_6-Naphthene kürzere Retentionszeiten aufweisen als die C_7-Paraffine im Gegensatz zur üblichen Gaschromatographie. C_7-Paraffine stören daher die quantitative Analyse nicht.

K. Cruse

J. Janák[2] gibt eine Übersicht über die Entwicklung der *Gaschromatographie* bis zum Jahre 1955 und besonders über die von ihm und seinen Mitarbeitern erzielten Ergebnisse[3]. Der Gaschromatograph mit automatischer Registrierung. (Abb. 2) ermöglicht die qualitative und quantitative Mikroanalyse von Gasen mittels direkter Messung des Volumens der einzelnen Komponenten. Das zu analysierende Gasgemisch (0,1 bis 2 ml je Anteil) wird vor dem Eintritt in die chromatographische Säule in den Weg des Trägergases (CO_2) gedrückt. In der Säule werden die einzelnen Gaskomponenten den Adsorptionsenergien proportional verteilt. Durch passende Wahl der Kolonnendimension kann vollständige Abtrennung erzielt werden. Das als Trägergas dienende Kohlendioxyd wird im Azotometer durch konz. Kalilauge vollständig absorbiert. Die einzelnen Gaskomponenten, die die Säule verlassen, werden durch Anwachsen und späteres Verschwinden der Gasblasen angezeigt. Die Gase sammeln sich im Auftriebsglöckchen, der am Waagebalkengerät angebrachte Spiegel wird bewegt und seine Be-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 303—306 (1956). Shell Development Co. Emeryville.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1038—1049; Chem. Techn. **8**, 125—132 (1956). Inst. f. Erdölforsch. Brünn (ČSR).

[3] Vgl. auch diese Z. **152**, 217 (1956), wo auf die früheren Arbeiten hingewiesen ist.

wegung wird mittels einer rotierenden Trommel auf photographischem Papier registriert. Das erhaltene Chromatogramm gibt den Volumenzuwachs im Azotometer in Abhängigkeit vom Volumen des Trägergases.— Der Verf. erläutert anschließend die schon früher entwickelten Begriffe des *charakteristischen Elutionsvolumens* (V_{max}), des *Adsorptionsvermögens des Adsorbenten* (U) und des *chromatographischen Gasspektrums*. Aus V_{max} und U kann die Trennungsmöglichkeit der Gase entnommen und die optinale Füllung der Säulen berechnet werden. Die Größe von U gibt in der Elutionschromotagraphie die Art der Gaskomponente an (entsprechend dem Halbstufenpotential in der Polaragraphie). Bei den Paraffinen und Olefinen steht der

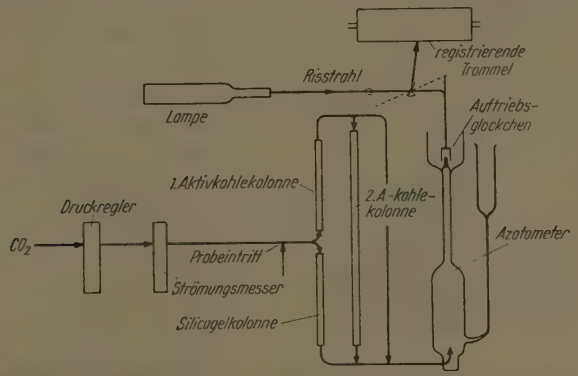


Abb. 2. Schema des Gas-Chromatographen mit automatischer Registrierung nach JANÁK

Logarithmus des U-Wertes im linearen Verhältnis zur Kohlenstoffzahl im Molekül. Außerdem steigt das Adsorptionsvermögen mit dem Siedepunkt der Gase an. Es sind auf diesen Grundlagen Trennungen in einer ganzen Reihe von Gasgemischen möglich (*Paraffine, Olefine, Acetylene, Edelgase, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Stickstoffoxyde, Schwefelverbindungen, Halogene*). Schließlich diskutiert der Verf. neuentdeckte Beziehungen zwischen der Molekülstruktur der Gase und ihrer Lage im chromatographischen Spektrum. A. KURTENACKER

Zur Mikroanalyse von Gasen und Dämpfen und auch von Dämpfen in heterogenen Systemen verwenden E. SCHULEK, E. PUNGOR nud J. TROMPLER[1] ein Verfahren, das auf einer Abmessung der Gasprobe aus der Volumänderung bei konstantem Druck beruht, doch wird nicht die Volumänderung im Gasraum abgelesen, sondern die zum Verdrängen des Gases nötige Menge der Sperrflüssigkeit festgestellt. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber, sämtliche Schlauchverbindungen sind vermieden und zur Analyse wird stets nur eine Teilprobe entnommen, die dann sofort analytisch aufgearbeitet werden kann. Für Gase bzw. für Dämpfe werden verschiedene Behälter verwendet, die in allen Funktionen sehr ausführlich beschrieben werden, und die beide zur Kontrolle der Entnahme an eine neuartige automatische Doppelbürette zum Abmessen des Quecksilbers angeschlossen werden. Auch die Entnahme flüssiger Proben ist möglich. Die entnommene Probe wird direkt und nur über Glasrohrverbindungen mit einem Spülgas in einen Reaktor übergeführt. — Bereits ausgeführte jodometrische Bestimmungen von Sauerstoff, N_2O, N_2O_3 und NO sollen noch mitgeteilt werden. — Nach der gleichen Methode

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1005—1022. Univ. Budapest (Ungarn).

lassen sich auch Dampfdrucke und Partialdampfdrucke bestimmen, wie an reinen Alkoholen für verschiedene Temperaturen beschrieben ist. Es bleibt noch offen, wie weit Fehler enthalten sind, die auf Assoziation der Dämpfe beruhen, die nicht erfaßt wird. K. Cruse

Die Darstellung von Mangan(II)-carbonat und seine Verwendung zur Entfernung von Sauerstoff aus Wasserstoff oder Stickstoff wird von E. Schulek und E. Pungor[1] beschrieben. Das Salz wird erhalten durch Eingießen einer Lösung von 25 g $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ in 50 ml Wasser in eine Lösung von 20 g $NaHCO_3$ in 200 ml H_2O. Der Niederschlag wird nach der Filtration mit Wasser und Alkohol gewaschen, trocken gesaugt und der letzte Rest Wasser durch Waschen mit Pentan entfernt. Die Verbindung verliert bei 70—100° C ihr Kristallwasser und geht bei 250 bis —300° C in hellgrünes MnO über, welches sehr leicht Sauerstoff aufnimmt und bei 200° C NO und NO_2 und bei 450—500° C auch N_2O zerlegt. Um Spuren von Sauerstoff aus Gasen zu entfernen, wird das Mangancarbonat auf Glasgrieß, der mit Alkohol und Pentan gewaschen ist, verteilt und in ein heizbares Quarzrohr eingefüllt. Das Rohr wird bei der Gasreinigung hinter eine alkalische $Na_2S_2O_4$-Lösung geschaltet. G. Denk

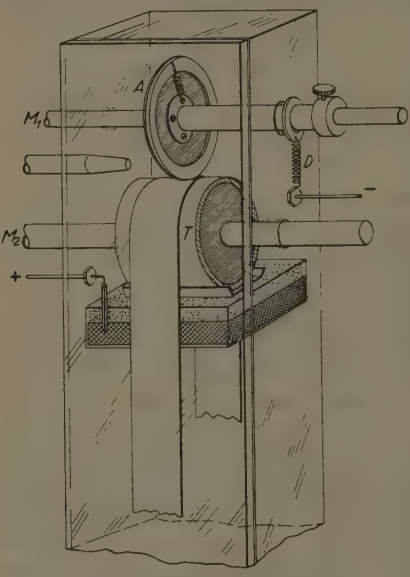


Abb. 1. Vorrichtung zur Polarographie in Papierchromatogrammen nach Langer

Papierchromatographie. A. Langer[2] hat folgende direkte polarographische Auswertung von Papierchromatogrammen beschrieben: Wird ein mit Leitsalzlösung angefeuchtetes Chromatogramm zwischen zwei festen Elektroden hindurchgeführt, so findet bei ausreichend negativem Potential der Kathode (−1,6 bis −1.8 V) immer dann ein verstärkter Stromfluß statt, sobald eine reduzierbare Substanz im Papier enthalten ist, dann also, wenn ein Fleck solcher Substanz gerade zwischen den Elektroden hindurchwandert. Wird der Stromfluß registriert, so wird ein Diagramm erhalten, das Stromspitzen an den Stellen der Flecken aufweist, deren Breite ein Maß für die Ausdehnung der Flecken, und deren Höhe etwa der Konzentration proportional ist. Wird im Bereich dieser Spitzen ein Polarogramm aufgenommen, d. h. wird innerhalb eines solchen Fleckens die Stromspannungskurve aufgenommen, so kann der Flecken auch qualitativ bestimmt werden, da übliche Polarogramme entstehen (bei festen Elektroden ohne Diffusionsstromschwankungen). In der in Abb. 1 wiedergegebenen Anordnung dient die poröse Porzellanwalze *T* als Vermittler der Leitsalzlösung, die von der großflächigen und mit Glaswolle ab-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1116—1119. Univ. Budapest.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 426—427 (1956). Westinghouse, Res. Lab., East Pittsburgh, Pa. (USA).

gedeckten Kalomelelektrode (als Anode) auf den Streifen übertragen wird, so daß gleichzeitig Stromverbindung herrscht. Der amalgamierte Golddraht als Kathode ist auf *A* als Spirale aufgelegt und wird durch die Feder *D* angedrückt. M_1 und M_2 sind die Antriebswellen. Das Verfahren hat sich an Zonen von *Co, Cd, Tl, Pb als Nitrat*, sowie an *Nitrobenzol, Nitrotoluol und anderen Nitroverbindungen in alkoholischen* Lösungen gut bewährt.

A. Lacourt und P. Heyndryckx[1] haben die besondere Bedeutung eines Vergleichs von Versuchsergebnissen in der quantitativen mikroanalytischen Papierchromatographie mit Blindproben hervorgehoben und erläutern die Notwendigkeit dieses Vergleichs an absorptionsphotometrischen, direkt photometrischen und titrimetrischen Analysen von Farbflecken, wobei sich die direkte Spektralphotometrie als das günstigste Auswerteverfahren erweist. Hier ist sogar nur ein Vergleich mit „blankem" Papier erforderlich. Die Reproduzierbarkeit ist besonders groß, wenn Flecken erst nach der Chromatographie gefärbt werden. K. Cruse

Papierelektrophorese. Mit Rücksicht auf die Fehler, die bei der *quantitativen Auswertung von Papierelektropherogrammen* durch den Färbeprozeß eingetragen werden und Schwankungen der Fehlergrenzen verursachen können, verwendet C. Wunderly[2] als Kontrolle die gleichzeitige Färbung eines 0,2 ml-Tropfens einer 0,5%igen wäßrigen Lösung von Polyäthylenimin (BASF), eine Kontrolle, die sich bei Färbung mit Naphthalinschwarz 12 B ebenso gut bewährt wie bei Sudanschwarz, und wobei noch als besonders günstiger Umstand hinzukommt, daß eine Elution des Kontrollflecks fast unmöglich ist. Seine Färbung kann daher vorzüglich als Bezugsstandard verwendet werden.

Für die qualitative und quantitative papierelektrophoretische Analyse der Alkalien hat O. Schier[3] folgende Methode angegeben: Es wird in einem Papierstreifen elektrolysiert, der ein Leitsalz enthält, das an allen Stellen leicht entfernbar ist, an denen sein Anion nicht im Dissoziationsgleichgewicht mit dem Alkali-Ion steht. Wird Ammoniumcarbonat als Leitsalz verwendet, dann kann freies Leitsalz leicht durch Wärme beseitigt werden und die Alkalizonen können nach der Elektrophorese außerdem besonders leicht als Carbonate durch Besprühen mit Indicatoren indiziert werden. In einfachster Weise werden gleichzeitig Erdalkalien, Eisen und Chrom entfernt, da sie gefällt werden und als Carbonate nicht an der Wanderung teilnehmen. Co, Cu, Ni, Hg, Ag und Tl können durch Besprühen mit Ammoniumsulfidlösung am Startpunkt fixiert werden. Li, Na, K und Mg werden deutlich getrennt. Nur K, Rb und Cs wandern gleich schnell. (Schl. & Sch.-Papier 2043 b, 4%ige Ammoniumcarbonatlösung, 100 mA je 35 × 12 cm Streifen auf gekühlter Unterlage.) — 10—50 μg Alkali-Ion reichen zur qualitativen Analyse aus. Zur quantitativen Bestimmung ist die 10 bis 20fache Menge erforderlich (60 × 12 cm Streifen, strichförmig aufgebrachte Substanz, 10—35 min). Hierzu wird mit Indicator besprüht (Umschlagspunkt bei $p_H = 6$—7), die Zonen werden gekennzeichnet, ausgeschnitten, eluiert und mikroanalytisch bestimmt. Auch eine quantitative Bestimmung durch Retentionsanalyse mit Eisen(III)-rhodanid als Retentionsmittel wird empfohlen (3 Volumteile 2,5%iger Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung und 1 Volumteil 35%iger Ammoniumrhodanidlösung, mit dem 25fachen Volumen Dioxan verdünnt). Auf die quantitative Analyse durch Radiographie mit ^{14}C-markierten Verbindungen wird hingewiesen. K. Cruse

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1211—1215. Univ. Brüssel (Belgien).
[2] Nature (London) **177**, 586 (1956). Univ. Zürich (Schweiz).
[3] Angew. Chem. **68**, 63—66 (1956). Techn. Hochschule Wien.

Eine schnelle automatische Auswertung von papierelektrophoretischen oder chromatographischen Streifen führen D. Z. Silver und R. Bookman[1] mit Hilfe des Beckman-Spektrophotometers Model B durch. Durch einen kleinen Synchronmotor werden die zusammengeklebten, aufgerollten Streifen am Schlitz der Photozelle gleichmäßig vorbeigeführt. Die Stärke des Photostromes wird automatisch registriert. Die Streifen brauchen nicht vorbehandelt zu werden, manchmal erhält man allerdings bessere Resultate mit geöltem Papier. Die Verff. beschreiben die Anwendung der Methode auf *menschliches Serum*. Dabei werden mit Bromphenolblau oder Ninhydrin behandelte Streifen bei 550—490 mμ untersucht. Hildegard Pluskal

M. Maki[2] hat an Hand von Tauchversuchen an Toyo-Filterpapier Nr. 3 gezeigt, daß bei der *Elektrochromatographie*[3] die Austauschadsorption von Ionen am Papier, nicht aber eine Capillaradsorption maßgebend ist, da capillar adsorbierte Ionen durch Wasser ausgewaschen werden. Am Austausch von H^+ oder Na^+ gegen Ni^{2+} in Chloridlösungen wird außerdem festgestellt, daß der Austausch dem Verhältnis der Äquivalentgewichte folgt unabhängig von einer Berührungszeit des Papiers mit den Lösungen über Zeiten zwischen 2 Std und mehreren Tagen, sowie unabhängig von geringen Änderungen der Elektrolytkonzentrationen oder Veränderung der Papiergröße.

An Versuchen mit Ni^{2+} und Mg^{2+} wird gezeigt, daß daher auch die Beweglichkeit der Ionen im Papier der Beziehung folgt

$$u = U \frac{1}{1 + a_s \cdot c_s / a_L \cdot c_L} \equiv U\alpha$$

mit U als Beweglichkeit in wäßriger Lösung, a_s als Volumen der stationären Phase je Gramm Papier, c_s als der Konzentration in dieser Phase und den entsprechenden Werten a_L und c_L für die Lösungen. u/U nimmt mit steigenden p_H-Werten ab.

K. Cruse

Schema der qualitativen chemischen Analyse. *Einen systematischen Trennungsgang zur Identifizierung der häufiger vorkommenden unlöslichen Substanzen* bei qualitativen Analysen beschreibt G. B. S. Salaria[4] in Zusammenhang mit dem früher entwickelten Schema der qualitativen Analyse[5]. Man extrahiert mit gesättigter Ammoniumacetatlösung und fällt gelöstes $PbSO_4$ als Chromat. Anschließend kocht man den Rückstand der Extraktion mit 4 n Natronlauge (Rückstand A), filtriert, dampft das Filtrat zur Trockne ein mit Königswasser, wobei Kieselsäure abgeschieden und Hexacyanoferrate(II) und -(III) zersetzt werden, nimmt den Eindampfrückstand in 2 n Salzsäure auf und weist wie üblich in der Lösung Al, Cr, Fe und Sb nach. Der Rückstand A wird mit verdünnter Salzsäure extrahiert; die Lösung wird auf Fe, Cr und Cu geprüft. Aus dem verbleibenden Rückstand wird mit Ammoniak etwa vorhandenes Silberchlorid entfernt. Hierauf schließt man durch Schmelzen mit Soda, KNO_3 und NaOH auf. Hierbei werden aus den unlöslichen Sulfaten und Fluoriden die Carbonate gebildet. Cr_2O_3, SnO_2, Sb_2O_4, Al, Kieselsäure werden in Lösung gebracht. Die Nachweise erfolgen wie üblich.

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 558 (1956). The George Piness, M. D., Allergy Group, Beverly Hills, Calif. (USA).

[2] Jap. Analyst **5**, 23—29 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus. fass. ref.) Japan Women's Univ.

[3] Maki, M.: vgl. diese Z. **150**, 207 (1956); **151** 364 (1956); **152**, 368 (1956).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 97—99 (1956). Mahendra College, Patalia (Indien).

[5] Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta **13**, 513 (1955); vgl. diese Z. **152**, 446 (1956).

I. K. Taimni und G. B. S. Salaria[1] beschreiben in Erweiterung des vorstehenden Trennungsganges einen systematischen Analysengang, in welchem auch die weniger häufig vorkommenden unlöslichen Stoffe Berücksichtigung finden.

K. Brodersen

Die Fällung von Sulfiden aus homogener Lösung mit Thioacetamid wird von E. H. Swift und E. A. Butler[2] untersucht. Die Hydrolyse des Thioacetamids zu Schwefelwasserstoff und Acetamid ist p_H-abhängig und ist eine Reaktion 1. Ordnung. In Lösungen, deren H^+-Ionenkonzentration $< 0{,}02$ m ist, dauert sie viele Stunden. Die Aktivierungsenergie wurde zu 19,1 kcal/Mol berechnet. Eine katalytische Wirkung von Bleisulfid oder Blei-Ionen auf die Reaktion konnte nicht festgestellt werden. Nur ein kleiner Teil des entstehenden Acetamids hydrolysiert weiter zu Essigsäure und Ammoniak. Die Arbeitsvorschriften für die Fällung mit H_2S dürfen nicht ohne weiteres auf die Fällung mit Thioacetamid übertragen werden. Eingehender untersucht wurde die Reaktion von Blei mit Thioacetamid. Bei $p_H < 3$ geht die Geschwindigkeit der Fällung parallel mit der hydrolytischen Zersetzung. Zwischen p_H 5,1 und 3,5 ist sie jedoch auch abhängig von der Blei-Ionenkonzentration und kann dann 1000 mal schneller vor sich gehen, als auf Grund der Hydrolyse des Thioacetamids zu erwarten wäre.

G. Denk

Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie. E. Bányai und L. Erdey[3] stellen in ihrer ersten Mitteilung über die Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen in der analytischen Chemie theoretische Betrachtungen an. Für den Verlauf der Austauschreaktionen sind in erster Linie die Löslichkeitsprodukte des gefällten Salzes und des gebildeten neuen Salzes ausschlaggebend. In Kenntnis der Löslichkeitsprodukte wird der Umwandlungsquotient, d. h. der Quotient der Endkonzentrationen des aus dem Austauscher freiwerdenden Anions und der Anfangskonzentration des zu bestimmenden Anions berechnet. Dieser soll möglichst 1, oder in Prozenten ausgedrückt 100 betragen, um einen vollständigen Verlauf zu erreichen. Hierfür sind die Löslichkeitsprodukte beider Niederschläge, die Molarität, die Dissoziationskonstante der entsprechenden Säuren, der p_H-Wert und die Ionenstärke der Lösung und deren Temperatur bestimmend. Es sind die Ableitungen zur Berechnung der den Umwandlungsquotienten vergrößernden und vermindernden Faktoren angegeben.

Bei Untersuchungen über die *Anwendung von Fällungsaustauschreaktionen zur Bestimmung von Chlorid-Ionen* prüften L. Erdey und E. Bányai[4] außer den in der Literatur bereits beschriebenen Verfahren mit Silberchromat, Silberoxalat und Quecksilber(I)-jodat, noch die mit Quecksilber(I)-oxalat, Quecksilber(I)-chromat und Silbervanadat. Zur Berechnung der Umwandlungsquotienten wurden die Löslichkeitsprodukte der Niederschläge in neutralen und sauren Lösungen durch Titration der Anionenkonzentration bestimmt. Die Löslichkeit der Oxalate wächst mit ansteigender Wasserstoffionenkonzentration stärker als die der Jodate. Die Löslichkeit der Quecksilber(I)-salze ist in schwach saurer Lösung geringer als in neutraler. Theoretische Erörterungen ergeben, daß der Verlauf der Austauschreaktionen in konzentrierteren Lösungen mit Oxalaten und Chromaten fast oder genau 100%ig ist. Mit Jodaten erscheint ein geringer negativer Fehler, doch ist die Ausführung noch in sehr verdünnten Lösungen (1 m Mol/l bei Quecksilberjodat, 2 m Mol/l bei Silberjodat) möglich. Mit ansteigender Wasserstoffionenkonzentration werden infolge größerer Löslichkeit der Niederschläge auch die Umwandlungsquotienten

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 4—10 (1956). Univ. Allahabad, Indien.
[2] Analyt. Chemistry **28**, 146—153 (1956). Inst. Technol., Pasadena. Calif. (USA).
[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **8**, 383—394 (1956). Techn. Univ. Budapest.
[4] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **8**, 395—408 (1956).

größer, am wenigsten bei den Reaktionen mit Silberjodat und Quecksilber(I)-jodat, die bis p_H 1 bzw. 0 angewendet werden können. Mit Silberchromat ist der Austausch nur in fast neutraler (acetatgepufferter) Lösung möglich. Die Versuchsergebnisse sind in gutem Einklang mit den theoretischen Betrachtungen; es ergab sich schließlich, daß für die Bestimmung geringer Chloridmengen Quecksilber(I)-jodat als bester Austauscher wirkt; es ist bei der kleinsten Chloridmenge, der stärksten Acidität (p_H 0) anwendbar und zum Unterschied von Silberjodat nicht lichtempfindlich. Quecksilber(I)-oxalat bewährt sich besser als Silberchromat. Silberoxalat ist am wenigsten geeignet. Die Austauscher werden als Suspensionen verwendet; dadurch vollziehen sich die Umsetzungen sehr rasch und Verwendung einer Schüttelmaschine ist überflüssig.

Die Bestimmung von Sulfat- und Sulfid-Ionen mit Hilfe von Fällungsaustauschreaktionen ist Gegenstand einer weiteren Mitteilung von L. Erdey und E. Bányai[1]. Geprüft werden der Austausch mit Bariumjodat, -oxalat und -chromat, sowie mit Silber- und Bleioxalat. Die Anionen werden mit Thiosulfat- bzw. Permanganatlösung titriert. Bei der Sulfatbestimmung mit Bariumjodat ergeben sich wegen der Löslichkeit des Salzes beträchtliche Fehler, die aber durch Zugabe von 20 Vol-% Alkohol behoben werden können. In 0,01 n salzsaurer Lösung wächst die Löslichkeit von Bariumjodat wenig, die des Bariumoxalats und -chromats bedeutend, durch Zugabe von Ammoniak wird die Löslichkeit aber geringer als in neutraler Lösung. Bei der Fällung mit Bariumjodat genügt eine Neutralisation gegen Methylorange, bei den beiden letzten neutralisiert man gegen Phenophthalein. Die Berechnung der Umwandlungsquotienten und die Versuchsergebnisse weisen eindeutig darauf hin, daß zur Bestimmung von Sulfat-Ionen Bariumoxalat und Bariumchromat vorteilhaftere Austauscher sind als Bariumjodat. — Die geringe Löslichkeit von Blei- und Silbersulfid in mit Acetat gepufferter Lösung führt auch in sehr verdünnten Lösungen zu ausgezeichneten Ergebnissen. Bei Zugabe der Sulfidlösung unter ständigem Schütteln zu dem in 5 ml (1 + 1)-Essigsäure-Acetat-Pufferlösung suspendiertem Austauscher verläuft die Reaktion glatt; wegen leichterer Filtrierbarkeit ist es ratsam, die Lösung 10 min auf dem Wasserbad zu erwärmen. Bleioxalat kann noch zur Bestimmung von 1 m Mol Sulfid/Liter, Silberoxalat nur für 10 m Mol Sulfid/Liter angewendet werden. J. Plank

Ein Verfahren zur Trennung und zum Nachweis von Elementen, deren Chloride mit Äthylacetat extrahierbar sind, beschreibt R. Vanossi[2]. Es handelt sich um die Elemente *Gold, Thallium, Tellur, Eisen, Molybdän* und *Gallium*. Der Analysengang beruht darauf, daß zunächst die genannten Elemente als Chloride durch Ausschütteln mit Äthylacetat aus stark salzsaurer Lösung von den übrigen Elementen getrennt werden. Danach werden Gold und Thallium aus schwach saurer Lösung mit Äthylacetat extrahiert und nachgewiesen. Aus der wäßrigen Phase werden unter Zugabe von Thiocyanat mit Äthylacetat Eisen, Molybdän und Gallium extrahiert und identifiziert, während in der verbleibenden wäßrigen Phase Tellur nachgewiesen wird. Der normale Trennungsgang und der Nachweis werden von Verf. wie folgt angegeben, in der Arbeit sind jedoch noch viele ergänzende Hinweise auf störende Elemente, auf Abänderungsmöglichkeiten der Analysenvorschrift usw. enthalten. — *Arbeitsweise.* Die Metallprobe wird zunächst einem nassen Säureaufschluß oder einem thermischen Aufschluß unterworfen, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß beim thermischen Aufschluß von Chloriden mit Pyrosulfat Ga verlorengeht. In jedem Falle erhält man schließlich einen mit Schwefelsäure abgerauchten Rückstand (0,1—0,5 ml). Man versetzt mit

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) 8, 409—422 (1956).

[2] An. Asoc. quím. argent. 43, 151—172 (1955).

dem 6fachen Volumen 4 n Salzsäure und wenig Brom, extrahiert mit Äthylacetat und wäscht mit 4 n Salzsäure, bis diese farblos bleibt. Der Extrakt wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Lösung 0,3—0,4 n (höchstens aber 0,5 n) salzsauer wird. Dabei ist auf das Vorhandensein eines Bromüberschusses zu achten. In der Äthylacetatphase bleiben *Gold* und *Thallium*. Wenn sich die beiden Elemente nicht unmittelbar in einer Probe der Äthylacetatlösung beim Schütteln mit $SnCl_2$-Lösung nachweisen lassen, wird die Äthylacetatphase mit Bromüberschuß und 0,5—1 ml 1m Salzsäure auf 1 ml eingeengt und mit $SnCl_2$ bei 70—80° C unter Rühren versetzt. Eine blau bis rotstichig blaue Färbung (oder ein Niederschlag) lassen noch 1,5—3,5 μg Au erkennen. In derselben Probe oxydiert man mit Brom, extrahiert mit Äthylacetat und wäscht aus. Zum Extrakt gibt man 1—2 Tropfen 2 m Jodlösung und 1,5 m Sulfitlösung. Durch die entstehende gelbe Farbe können noch 1,5—3 μg Tl nachgewiesen werden. — In der wäßrigen Phase aus der Abtrennung von Au und Tl her befinden sich Eisen, Molybdän, Gallium und Tellur. Zunächst wird noch auf etwa vorhandenes Au geprüft und dieses notfalls extrahiert. Dann fügt man Salzsäure bis zu 1,5 m in der Lösung zu, gibt die Hälfte des Volumens an Äthylacetat und tropfenweise 8 m Thiocyanatlösung zu und schüttelt. Durch die Rotfärbung der Äthylacetatphase lassen sich selbst unter ungünstigen Verhältnissen noch 1—3 μg Eisen nachweisen. Man fügt weiter Äthylacetat bis zum gleichen Volumen gegenüber der wäßrigen Phase zu, schüttelt aus und wäscht die Äthylacetatphase mit $^1/_4$ Volumen an 2 m Salzsäure aus. Man versetzt sie dann mit 0,5 ml H_2O, 0,3—0,4 ml 2 m Thiosulfatlösung und einem Tropfen konz. Salzsäure und schüttelt bei 40—50° C. Das Fe wird entfärbt, während Molybdän an der auftretenden orangegelben bis roten Farbe (je nach Konz.) mit der Empfindlichkeit 1,5—3 μg zu erkennen ist. — Zu der Wasser-Äthylacetatphase des Molybdännachweises werden Salzsäure und Thiocyanat zugegeben, bis die wäßrige Phase in bezug auf beide 1,5 molar ist. Man schüttelt aus und verdampft den Äthylacetatextrakt zur Trockne. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, mit Lauge gegebenenfalls unter Zusatz von $FeCl_3$ von kleinen Mengen unlöslicher Hydroxyde befreit. Das Filtrat wird angesäuert. Dann gibt man in der Kälte tropfenweise 3%iges Wasserstoffperoxyd und 0,2—0,3 ml 3%ige, 4 m essigsaure Oxinlösung zu, macht mit Ammoniak schwach alkalisch, säuert mit 3—4 m Essigsäure (1—2 Tr. Überschuß) wieder an und schüttelt mit 1 ml Äthylacetat. Bei einer Färbung wird abgetrennt und mit dem doppelten Volumen Wasser ausgewaschen. Nun gibt man das doppelte Volumen 0,2—0,3 m Salzsäure zu und schüttelt wieder aus. Die salzsaure Phase wird mit 1 ml Äthylacetat, 0,1 ml 2%iger 2,2′-Dipyridyllösung (in 0,1 n Salzsäure) und 0,2 ml 1 m Thiosulfatlösung versetzt, durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak alkalisch und mit 3—4 m Essigsäure wieder schwach sauer gemacht. Man schüttelt aus und wäscht die Äthylacetatphase mit dem doppelten Volumen Wasser, dem 1 Tropfen 0,2 m KF-Lösung zugegeben wurde. Eine gelbe Färbung der Äthylacetatphase zeigt Gallium an, wenn davon mindestens 5—8 μg in der ursprünglichen Probe vorhanden waren. In der nach der Entfernung von Fe, Mo und Ga mittels des Äthylacetats und Thiocyanats verbliebenen wäßrigen Phase wird nun *Tellur* nachgewiesen. Man engt zur Trockne ein und gibt Salpetersäure, dann 0,15—0,20 ml Schwefelsäure und einen Tropfen Perchlorsäure hinzu und erwärmt. In der Kälte verfestigt sich die Substanz. Man fügt 2 ml Wasser hinzu (gegebenenfalls einige Tropfen Salzsäure bei Lösungsschwierigkeiten), gibt wenig Äthylacetat und 1—2 Tropfen 2 m Jodlösung und 1,5 m Sulfitlösung zu, schüttelt und hält für 1—2 min bei 60—80° C. Ein schwärzlicher Niederschlag, bei geringen Mengen vor allem an der Grenzschicht der beiden Phasen gibt Tellur in der Mindestmenge von 2,5—4 μg Te an. (Falls Pd vorhanden ist, muß dieses vor dem Tellurnachweis mittels Dimethylglyoxim entfernt werden.) IRMGARD PFITZER

Neue Titrationsmethoden betrachtet H. V. Malmstadt[1] von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Er unterscheidet je nach Art der Reaktion (Redoxreaktion, Fällungsreaktion, Komplexbildung, Neutralisation, bes. in nicht wäßrigen Lösungsmitteln) 4 Gruppen von Titrationen, wobei die beiden letzten in der jüngsten Zeit an Interesse besonders gewonnen haben. Bei der Endpunktsbestimmung hat die elektrochemische gegenüber der visuellen den Vorrang. Der Verf. gibt eine genauere Beschreibung spektrophotometrischer Titrationen. Die Messung der Absorption erfolgt während der Titration und man erhält verschiedene Arten von Kurven, je nachdem, ob die Analysensubstanz. das Titrationsmittel oder das Reaktionsprodukt absorbieren. Unter Umständen erfolgt auch die Zugabe eines Indicators, der mit überschüssigem Titrationsmittel eine absorbierende Verbindung bildet. Der Verf. erläutert Beispiele zu den einzelnen Möglichkeiten. Um subjektive Fehler des Experimentators auszuschalten, werden automatische Titrationen durchgeführt: 1. Bei potentiometrischen Titrationen, bei denen das Potential des Endpunktes bekannt ist, wird die Bürette bei Erreichung dieses Potentials automatisch geschlossen. 2. Die Bürette kann auch dann automatisch geschlossen werden, wenn der Wendepunkt des Potentialsprunges erreicht ist. 3. Bei potentiometrischen, thermometrischen, konduktometrischen und spektrophotometrischen Titrationen kann die Kurve automatisch aufgezeichnet werden. Die Schaltung automatischer Geräte wird beschrieben. Hildegard Pluskal

Anwendung von 0,1 n Natriumhypochlorit- und Natriumthiosulfatlösungen zu oxydimetrischen Bestimmungen in alkalischer Lösung. Nach Versuchen von J. Bitskei[2] kann Thiosulfat mit Hypochloritlösung in stark alkalischem Medium bei Raumtemperatur genau titriert werden: $S_2O_3^{2-} + 4ClO^- + 2OH^- = 2SO_4^{2-} + 4Cl^- + H_2O$. Zur Endpunktsbestimmung wird 1 Tropfen 1%iger alkoholischer Brasilinlösung und zur Beschleunigung des Farbumschlages 1 Tropfen 5%ige Kaliumjodidlösung zugegeben. Zur *Ausführung* einer oxydimetrischen Bestimmung wird von der den reduzierenden Stoff enthaltenden Lösung so viel verwendet, daß zur Oxydation 20—25 ml Maßlösung verbraucht werden. Die Lösung wird mit 5—8 ml 30%iger Natronlauge alkalisch gemacht, aus einer Bürette läßt man genügend Natriumhypochloritlösung zufließen und gibt nach vollzogener Oxydation aus einer zweiten Bürette eine der Natriumhypochloritlösung genau äquivalente Menge Natriumthiosulfatlösung zu. Schließlich werden der Indicator und der Katalysator zugesetzt; die Titration wird in *langsamem* Tempo mit der Hypochloritlösung bis zum Farbwechsel blaßrot-gelbgrün beendet. Der Verf. nennt diese Bestimmungsart „kombinierte Titration". In dieser Weise sind die Bestimmungen von Sulfit, Cyanid, Rhodanid usw. leicht ausführbar. Als Beispiel wird die *Bestimmung von Wasserstoffperoxyd* genauer beschrieben. Nach Zugabe von Natriumhypochlorit zu der H_2O_2-Lösung wird so lange umgeschwenkt als Sauerstoff entweicht, dann wird die Titration in angegebener Weise fortgesetzt[3]. Die Bestimmung wird durch Oxalsäure nicht gestört. In der austitrierten Lösung kann man den Oxalsäuregehalt angenähert bestimmen, indem man die Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und mit Kaliumpermanganatlösung titriert. Diese Arbeitsweise übertrifft die zur Analyse von Bleichbädern für Fasern bisher verwendeten Methoden an Einfachheit und Schnelligkeit. J. Plank

---

[1] Record Chem. Progr. **17**, 1—17 (1956). Univ. Urbana, Illinois (USA).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 406—410 (1955) [Ungarisch]. [Mit dtsch. Zus.fass.] Techn. Univ., Budapest.

[3] Siehe auch J. Bitskei, Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **8**, 203 (1955); vgl. diese Z. **151**, 288 (1956).

Bei gasometrischen Titrationen[1] kann nach O. R. GOTTLIEB[2] auch *Kaliumdichromatlösung* als Maßlösung verwendet werden. So kann man z. B. Eisen(II) oder Zinn(II) mit Dichromatlösung titrieren und als Indicator dabei etwas Hydrazinsulfat zusetzen. Erst nachdem alles Eisen(II) oder Zinn(II) oxydiert worden ist, tritt plötzlich eine Gasentwicklung (Stickstoff) durch Oxydation des als Indicator zugesetzten Hydrazins auf. Die Genauigkeit der Endpunktserkennung bei der Eisen- bzw. Zinn-Bestimmung liegt bei $\pm$ 0,2%. K. BRODERSEN

Die Umschlagsbreiten der „Amphiindicatoren" für die alkali- und acidimetrische Titration in einem zweiphasigen System, z. B. Wasser-Chloroform, werden von G. N. THOMIS und A. Z. KOTIONIS[3] ermittelt. Diese Indicatoren bestehen aus einem gebräuchlichen Farbstoffindicator (der eine Säure ist) und einem Alkaloidsalz (Base). Sie sind in Wasser wenig löslich, löslich sind aber ihre im alkalischen Milieu entstehenden Salze in Form ihrer Ionen. Bei der Titration mit Lauge geht der Indicator am Neutralpunkt aus der organischen in die wäßrige Phase über. Es findet also eine Färbung der einen und eine Entfärbung der anderen Phase statt. Dieser Vorgang kann äußerst exakt erkannt werden und verläuft häufig in einem engeren p_H-Bereich als der Umschlag der üblichen Neutralisationsindicatoren. — Für die Titration verwendet man 0,1 ml einer 10^{-3} m Lösung des Indicators, 0,2 ml einer 10^{-2} m Lösung des Alkaloids, 20 ml Chloroform und 20 ml Wasser. Die Umschlagsintervalle einer Anzahl solcher Indicatoren sind in Abb. 1 zusammengestellt. Darin bedeuten: BPB Bromphenolblau; BCG Bromkresolgrün; BCP Bromkresolpurpur; BTB und BTP Bromthymolblau; TB Thymolblau; SC Scopolaminbromhydrat; CD Codeinphosphat; AT Atropinsulfat; PL Pilocarpinnitrat; YO Yohimbinchlorhydrat; ST Strychninsulfat; PR Procainchlorhydrat; EM Emetinchlorhydrat; QN Chininchlorhydrat; SP Sparteinsulfat; EP Ephedrinchlorhydrat; QD Chinidinsulfat. G. DENK

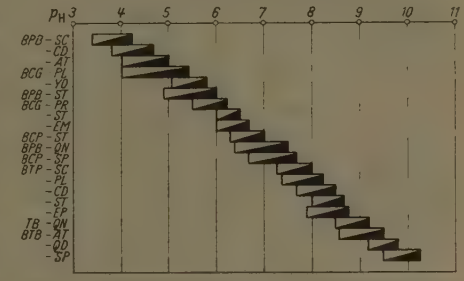


Abb. 1. Umschlagsintervalle von Amphiindicatoren nach THOMIS u. KOTIONIS

Über die Verwendbarkeit von Natriumhydrogencarbonat als Urtitersubstanz in der Acidimetrie stellten A. DESJOBERT und F. PETEK[4] in Zusammenhang mit früheren Arbeiten[5] Untersuchungen an. Es ergab sich, daß man beim 2- und 20stündigen Erhitzen von $NaHCO_3$ auf 100—700° C keine konstanten Werte erhält, sondern ein Absinken des Titers um etwa 1% stattfindet. Das Reaktionsprodukt ist innerhalb des angegebenen Temperaturbereiches unter den angewandten Versuchsbedingungen kein reines Na_2CO_3. Im Gegensatz dazu verändert sich Na_2CO_3 selbst

[1] GOTTLIEB O. R., Anal. chim. Acta **13**, 531 (1955); vgl. diese Z. **152**, 449 (1956).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 24—27 (1956). Min. Agric., Rio de Janeiro.
[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 11—18 (1956). Manufactures de matières colorantes, Athen (Griechenland).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 19—23 (1956). Faculté de Pharmacie, Paris.
[5] DESJOBERT, A., u. F. PETEK: Anal. chim. Acta **10**, 10 (1954); vgl. diese Z. **143**, 122 (1954).

innerhalb dieses Temperaturbereiches nicht und ebenso liefert $KHCO_3$ stets ein gleich zusammengesetztes Produkt. Kaliumhydrogencarbonat eignet sich deswegen besser als Urtitersubstanz als das Natriumhydrogencarbonat. G. DENK

Untersuchungen an NESSLER-Reagens. P. B. SARKAR und N. N. GHOSH[1] untersuchten die Reaktion, die im NESSLERschen Reagens zwischen $[HgJ_4]^{2-}$- und OH^--Ionen stattfindet. Ohne Zugabe von starkem Alkali zu NESSLERS Reagens findet bekanntlich keine Braunfärbung statt, sondern Fällung eines weißen Niederschlages der Zusammensetzung $HgJ_2 \cdot 2\,NH_3$. Man muß deshalb das Auftreten einer Zwischenverbindung aus HgJ_4^{2-} und OH^- annehmen, um die andersartige Reaktion der alkalischen Lösung zu erklären. Zur Aufklärung der Natur dieser Verbindung bestimmten die Verff. potentiometrisch die Konzentration der Jodid-Ionen, die sich in der Lösung bilden. Es werden folgende 2 Reaktionsmöglichkeiten angenommen:

$$[HgJ_4]^{2-} + m\,OH^- \rightleftharpoons \left[Hg\,\frac{(OH)_m}{J_{4-n}}\right]^{-(m-n+2)} + n\,J^- \qquad 1$$

$$2\,[HgJ_4]^{2-} + m\,OH^- \rightleftharpoons \left[Hg_2\,\frac{(OH)_m}{J_{(8-n)}}\right]^{-(m-n+4)} + n\,J^- \qquad 2$$

zwischen denen entschieden werden soll.

Die Messungen ergaben, daß nur Gleichung 1 in Betracht kommen kann. Für n wurde ungefähr der Wert 2 (1,86—2,10) gefunden. Damit halten die Verff. den Reaktionsablauf

$$[HgJ_4]^{2-} + 2\,OH^- \rightleftharpoons \left[Hg\,\frac{(OH)_2}{J_n}\right] + 2\,J^-$$

in dem stark alkalischen NESSLER-Reagens für sichergestellt. H. FRICKE

Die Zusammensetzung des Niederschlags, den NESSLERS *Reagens mit Ammoniak bildet*, wird von P. B. SARKAR und N. N. GHOSH[2] durch potentiometrische Titration untersucht. Je nach der Konzentration der Komponenten kann $NHg_2J \cdot H_2O$ (I), $NHHg_2J_2 \cdot H_2O$ (II) oder $NH_2Hg_2J_3$ (III) ausfallen. Bei steigender Konzentration an Ammoniak und Jodomercurat bildet sich hauptsächlich III, bei steigender Alkalikonzentration I. Da bei der Analyse nur Spuren von Ammoniak vorhanden sind, dürfte bevorzugt I entstehen. Allgemein läßt sich die Zusammensetzung des Niederschlags als $NH_{n-1}Hg_2J_n \cdot aq$ angeben, wobei $n = 1$—3 sein kann. G. DENK

Die PREGLsche Präzisionswägepipette hat H. SCHEID[3] mit Erfolg zur Dichtebestimmung von biologischen Flüssigkeiten verwendet. Der Verf. berichtet über erreichte Genauigkeiten, die bei Dichtebestimmungen von Serum $\pm$ 0,0001, Vollblut $\pm$ 0,0004 und bei Blutzellen $\pm$ 0,0006 betragen. Gegenüber anderen Instrumenten zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes hat die PREGLsche Pipette den Vorzug, daß sie auf Einlauf geeicht ist. Dadurch machen die Blutgerinnung, das starke Haftvermögen der biologischen Flüssigkeiten an der Glaswand, die leicht eintretende Luftbläschenbildung usw. keine Schwierigkeiten. K. BRODERSEN

Eine einfache und widerstandsfähige Quarzfadenultramikrowaage für Gewichte bis zu 700 μg bei einer Genauigkeit von 0,04 μg beschreiben H. ASBURY, R. BELCHER und T. S. WEST[4]. Der Quarzfadenbalken und die Torsionseinrichtung befinden sich in einem Metallblock, wodurch Temperaturänderungen und Luftströmungen weitgehend ausgeschaltet werden. Der Nullpunkt der Waage bleibt sehr konstant.
G. DENK

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 195—199 (1955). Univ. Kalkutta (Indien).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 209—212 (1956).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 630—637. I. Med. Univ.-Klinik, Wien.
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 598—618. Univ. Birmingham (England).

II. Analyse anorganischer Stoffe

Natrium. A. I. KRUPKIN und G. A. LORINA[1] untersuchen die photocolorimetrische Natriumbestimmung, bei welcher das Natrium als komplexes Natriumnickeluranylacetat $NaNi(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$ ausgefällt und filtriert wird. Anschließend wird das Natrium aus der photocolorimetrischen Nickelbestimmung (als Dimethylglyoximat) ermittelt[2]. Die Fällung des Komplexsalzes kann bei 10—20° C erfolgen, von da ab vermindert sich die Menge des ausfallenden Salzes nur unbedeutend bis 30° C, erheblicher bei 30—50° C. Die Fällung soll daher innerhalb 10—30° C durchgeführt werden. A. v. WILPERT

Für die maßanalytische Kaliumbestimmung nach Fällung als Kaliumtetraphenyloborat beschreiben H. W. BERKHOUT und G. H. JONGEN[3] eine einfache Filtrationsvorrichtung, die den früher verwendeten Filtertiegel[4] ersetzen soll. Die Vorrichtung besteht aus einem auf eine Saugflasche aufgesetzten Filtrierröhrchen (ALLIHN-Röhrchen), in das über einem Bausch bei Rotglut gesinterter Glaswolle eine 0,5 cm dicke Schicht Hyflo-Supercel in Form einer Aufschlämmung mit Wasser eingebracht und dann schwach angesaugt wird. Vor jeder Filtration gibt man etwas Wasser in das Röhrchen, rührt die Filterschicht mit einem Glasstab auf, saugt an und drückt mit dem flachen Ende eines Glasstabes unter Saugen zusammen. Die Fällung des Kaliums geschieht bei 70° C, sonst wie früher angegeben[4]. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird vom Filter herabgelöst, indem man 10 ml Aceton in mehreren Anteilen durchsaugt. Man wäscht das Filter mit 10 ml Wasser nach und behandelt das Filtrat nach der früheren Vorschrift[4].
K. BRODERSEN

Calcium, Strontium, Barium. Für die *heterometrische Bestimmung von* 2—4 mg *Calcium* empfehlen M. BOBTELSKY und J. EISENSTADTER[5] die Fällung als Calciumsulfat aus alkoholischer Lösung. In reinen Calciumlösungen gibt das Verfahren unscharfe Resultate. Zugabe eines Überschusses an Magnesiumchloridlösung verbessert die Ergebnisse aber bedeutend, da $MgCl_2$ eine starke Erhöhung der optischen Dichte der Calciumsulfatsuspension bewirkt. Mn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-} stören die Ca-Bestimmung nicht, wenn sie in der dem Calcium ungefähr äquivalenten Menge zugegen sind. Größere Mengen stören. Die Titrationsdauer beträgt etwa 15 min, die Analysenfehler sind 0—2%. — *Ausführung.* Man versetzt 10 ml der Calciumlösung, die 2—4 mg Ca als Chlorid oder Nitrat und mehr als 90% Alkohol enthalten soll, mit 1 ml alkoholischer n Essigsäure und 2 ml alkoholischer 1—2 m $MgCl_2$-Lösung und titriert mit 0,04 m alkoholischer Schwefelsäure (90% Alkohol) in üblicher Art[6] bis zur maximalen Trübung. K. BRODERSEN

Bei der komplexometrischen Bestimmung von Calcium in phosphathaltigen Stoffen entfernen L. KÁLMÁN und Á. VÁGÓ[7] das Phosphat vor der Ca-Titration mit Ammoniummolybdat. — *Ausführung.* Die 50—200 mg Calcium enthaltende Lösung wird in einem 100—250 ml-Meßkolben aufgekocht, eine etwa aufgetretene Trübung

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 30—32 (1956) [Russisch]. Opt. Wawiliw-Inst., Leningrad.
[2] KRUPKIN, A. I.: Zavodskaja Laborat. **18**, 786 (1952) [Russisch].
[3] Chemist-Analyst **45**, 6—7 (1956). State Agr. Res. Stat., Maastricht (Holland).
[4] BERKHOUT, H. W., u. G. H. JONGEN: Chem. Weekbl. **1955**, 607; vgl. diese Z. **150**, 216 (1956).
[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 89—95 (1956). Univ. Jerusalem (Israel).
[6] BOBTELSKY M., u. Mitarb.: vgl. u. a. diese Z. **144**, 123 (1955); **150**, 356 (1956).
[7] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 416—419 (1955) [Ungarisch]. (M. dtsch. Zus.fass.) Forsch. Inst. chem. Schwerindustrie, Veszprém (Ungarn).

wird mit einer Schwefelsäure-Salpetersäure-Mischung (97 ml Salpetersäure [D 1,19] und 3 ml konz. Schwefelsäure) behoben und das Phosphat mit Ammoniummolybdatlösung gefällt (300 g Ammoniummolybdat werden in 600 ml Wasser gelöst, 5 bis 10 min gekocht, die erkaltete Lösung wird filtriert und in Anteilen von 5—10 ml zu einer Lösung von 100 g Ammoniumsulfat in 900 ml konz. Salpetersäure in einem 2 l Meßkolben gegeben; nach 24 Std wird die Lösung filtriert). Man füllt zur Marke auf, filtriert sofort durch ein trockenes Filter, versetzt einen Anteil mit 10 ml 30%iger Natronlauge und 0,3 g Indicatormischung (1 Teil Murexid + 800 Teile Kaliumnitrat), verdünnt auf etwa 100 ml und titriert mit 0,1 n KomplexonIII-lösung. Die in Lösung verbliebene geringe Menge Phosphorsäure stört nicht.

J. Plank

A. P. Terent'ev, Je. G. Ruchadze und K. I. Litvin[1] berichten über die Bestimmung der Erdalkalimetalle, besonders des Bariums, als Sulfate nach *Fällung aus homogener Lösung*[2] („Methode der Reagentien in statu nascendi"). Das Fällungsverfahren aus homogener Lösung wird an Hand der Literatur (44 Zitate) ausführlich beschrieben. Für die Barium-, Strontium- und Calciumbestimmung wird folgende *Arbeitsweise* vorgeschlagen[3]. Zur Lösung (10—70 mg Ba) werden 5—15 ml Glycerin und Wasser bis zum Gesamtvolum von 50—100 ml zugegeben, dann wird tropfenweise mit (frischem) Dimethylsulfat (5 ml) gefällt; nach 30 min Erhitzen auf dem Wasserbad kann filtriert und getrocknet (bei 140—160° C) oder verglüht werden. Alkalimetalle, Al, Cr, Fe^{3+}, ClO_3^-, NO_3^-, NO_2^- sowie andere Ionen werden nicht merklich mitgefällt. Das giftige Dimethylsulfat kann mit Erfolg durch phenylsulfamidsaures Natrium ($C_6H_5NHSO_3Na$) oder das Natriumsalz der p-Tolylsulfamidsäure ($CH_3C_6H_4NHSO_3Na$) ersetzt werden. Eine Trennung der Paare Ba/Sr und Sr/Ca gelingt allerdings noch nicht. In Gegenwart von Sr (50—100 mg) und Ca (200—350 mg) kann Ba (20—35 mg) annähernd bestimmt werden: Zur Prüflösung werden 10 ml 20%ige Zuckerlösung, Wasser bis 100 ml und (nach 5—10 min Erhitzen auf siedendem Wasserbad) 5 ml Dimethylsulfat zugetröpfelt; nach 30 min wird filtriert und verglüht. Die Fehler der Bariumbestimmung betragen bis +6 und −5%. — Die vorgeschlagene Methode liefert reinere Niederschläge bei rascherer Ausführung als andere Verfahren, deren Ergebnisse auch nicht besser sind.

A. v. Wilpert

Nach A. K. Ghosh und A. B. Ray[4] kann *Barium* in Anwesenheit von Äthylendiamintetraacetat bei p_H 6—7 mit $(NH_4)_2(BeF_4)$ als $Ba(BeF_4)$ quantitativ gefällt werden. Blei wird unter diesen Bedingungen nicht mitgefällt und stört die Bariumbestimmung nicht. — *Ausführung.* Man neutralisiert die Bariumlösung nach Versetzen mit 10 ml 10%iger Komplexonlösung und Verdünnen auf 200 ml mit verdünntem Ammoniak auf p_H 6 (Farbumschlag von Methylrot), erhitzt zum Sieden, gibt tropfenweise 10 ml 10%ige $(NH_4)_2(BeF_4)$-Lösung zu, hält einige Minuten warm, läßt abkühlen, filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet bei 110° C und wägt. Die Genauigkeit beträgt ± 0,1%. Die Tiegel reinigt man mit einer Mischung aus Salz- und Borsäure. K. Brodersen

Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von bis zu 40 mg Cadmium und Zink mit Hexacyanoferrat(II) gibt G. A. Segar[5] an. Der Verf. hat die bekannte

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 55—62 (1956) [Russisch]. Lomonossow-Univ. sowie Stalin-Berginstitut, Moskau.

[2] Vgl. u. a. diese Z. **139**, 44 (1953).

[3] Siehe auch P. J. Elving und R. E. van Atta, Analyt. Chemistry **22**, 1375 (1950); vgl. diese Z. **134**, 216 (1951/52).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 112—114 (1956). Presidency Coll., Calcutta.

[5] Analyst (London) **81**, 65—66 (1956). Permutit Co. Ltd., London W. 4 (England).

Zinkbestimmungsmethode[1] etwas verbessert und auch für Cadmium angewandt. — *Ausführung.* 30 bis 50 ml der Zink oder Cadmium als Sulfat enthaltenden Untersuchungslösung werden mit 10 g Ammoniumacetat und 10 ml Eisessig versetzt und unter kräftigem Rühren mit 0,05 n Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung titriert. Nach dem Zufügen von 0,5 ml der Maßlösung versetzt man die Lösung mit 2 Tropfen 2%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und 10 Tropfen Indicatorlösung (siehe unten). Hierbei entwickelt sich eine kräftige Orangefärbung. Man titriert weiter bis zum Farbwechsel nach grün. Bei einer zweiten Titration fügt man erst 0,5 ml vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes die Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung und den Indicator zu. — *Indicatorlösung.* Man löst 0,1 g o-Dianisidin in 25 ml 2,5%iger Schwefelsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. K. Brodersen

Über eine polarographische Untersuchung der Chlorid-, Bromid- und Rhodanidkomplexe des Cadmiums in absolutem Alkohol berichtet Ja. I. Tur'jan[2]. Es wurden Lösungsgemische untersucht, die NH_4Cl, NH_4Br bzw. NH_4SCN neben $Cd(NO_3)_2$ enthielten. Die Zusammensetzung der untersuchten Lösungen war: $Cd(NO_3)_2$ 0,1 bis 0,9 millimol/Liter, NH_4NO_3 (Grundlösung) 0,01 mol, NH_4Cl 0,01—0,09 mol, NH_4Br 0,03—0,2 mol, NH_4CNS 0,01—0,1—0,7 mol, $CaCl_2$ 0,11—1,1 mol. Der absolute Alkohol war 99,8%ig. Die Messungen ergaben eine Proportionalität der Diffusionsströme mit der Konzentration des Cd (ausgenommen bei NH_4SCN in höherer Konzentration als 0,1 mol). Es konnte nachgewiesen werden, daß die Elektroreduktion in absolut alkoholischer Lösung reversibel verläuft. Nach den Versuchsergebnissen haben die Komplexe folgende Zusammensetzungen: $[CdCl_3]^-$ (0,01—0,09 m NH_4Cl), $[CdBr_3]^-$ (0,03—0,2 m NH_4Br), $Cd(SCN)_2$ (0,01—0,1 m NH_4SCN). Die Instabilitätskonstanten der Komplexe betragen für $[CdCl_3]^-$ $3{,}89 \cdot 10^{-13}$, $[CdBr_3]^-$ $1{,}86 \cdot 10^{-13}$, $Cd(SCN)_2$ $0{,}97 \cdot 10^{-8}$. Die Instabilitätskonstanten der Cl- und Br-Komplexe in Alkohol liegen etwa 10^9mal niedriger als dieselben Konstanten in Wasser. Die Komplexbildung zwischen den Ionen Cd^{2+} und Cl^- bzw. Br^- ist bei gleichen Konzentrationen von NH_4Cl bzw. NH_4Br in Alkohol bedeutend geringer als in Wasser. A. v. Wilpert

Charakteristische Mikrokristallreaktionen von Quecksilber, Iridium, Indium, Platin und Gold werden von B. Berisso[3] beschrieben. Als Reagens dient in allen Fällen 5%ige wäßrige Methylenblaulösung. Bei den üblichen Ausführungen auf dem Objektträger (Diffusion, Eindunsten) ergeben sich für Hg, Ir und In Kristallformen (Abb. im Original), die ohne weiteres voneinander unterscheidbar sind. Die Erfassungsgrenze ist bei allen drei Metallen 0,05 μg, die Grenzkonzentrationen sind 10^{-5} (Hg, Ir) bzw. 10^{-4} (In). Platin und Gold geben gleiche Kristallformen (nadelförmige Gebilde). Die Erfassungsgrenzen bzw. Grenzkonzentrationen sind für Pt 0,05 μg und 10^{-5}, für Au 1 μg und $5 \cdot 10^{-4}$. Zur Unterscheidung der beiden Metalle werden induzierte Reaktionen herangezogen, die teils für Gold (als Pyridinbromaurat), teils für Platin (mit Diäthylamin usw.) spezifisch sind. Störungen durch Chromat-, Dichromat- und Perchlorat-Ionen können durch besondere Maßnahmen ausgeschaltet werden. Irmgard Pfitzer

Indium. *Zur Abtrennung sehr kleiner Indium-Mengen von Zink* eignet sich nach L. Kosta und J. Hoste[4] die *Extraktion von $InBr_3$ mit Isopropyläther.* Sie erfolgt aus 6 m bromwasserstoffsaurer Lösung bei einmaliger Extraktion praktisch quantitativ. Die Verff. haben mit radioaktivem ^{114}In die Verteilung von $InBr_3$ und mit

[1] Frost, H.: Analyst **68**, 51 (1943).
[2] Ž. anal. Chim. **11**, 71—76 (1956) [Russisch]. Univ. Kischenew.
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 812—821. Univ. Rosario (Argentinien).
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 790—796. Univ. Gent (Belgien).

radioaktivem ^{65}Zn die Verteilung von $ZnBr_2$ zwischen wäßriger Bromwasserstoffsäure von 0,5 bis 6 m und Isopropyläther untersucht. Aus 6 m bromwasserstoffsaurer Lösung lassen sich 0,1 mol $InBr_3$ je Liter nach einmaliger Extraktion zu 99,3%, $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Mol $InBr_3$ je Liter zu 97,2% extrahieren. Von Zink gehen aus 6 m bromwasserstoffsaurer Lösung nur einige Zehntel Prozente in die Isopropylätherphase. — Äthyläther eignet sich nicht als Extraktionsmittel, da er aus bromwasserstoffsaurer Lösung auch beträchtliche Mengen Zink aufnimmt. K. Brodersen

Die großen Unterschiede in den Einfangsquerschnitten für thermische Neutronen von Indium und Zink wurden von J. Hoste und H. van den Berghe[1] zur *Bestimmung von 0,004% Indium in Zink* ohne vorherige chemische Abtrennung ausgenutzt. Da die Aktivität mit einem Scintillationszähler (NaJ-Kristall) gemessen wird, erfaßt die Methode nur die γ-Strahler ^{116}In (τ 54m) und ^{69m}Zn (τ 13,8 h), deren Aktivität sich nach 5stündiger Bestrahlung mit einer 1 g Ra-Be-Quelle (10^5 Neutronen/cm²/sec) wie $1 : 4{,}5 \cdot 10^{-5}$ verhält. Zur Ausführung der Analyse werden 10 g Zink 5 Stunden bestrahlt, die Aktivität wird gemessen und nach Abzug der in einem Blindversuch ermittelten Aktivitätsrate für reines Zink die Indiummenge berechnet,. Es gelingt so, ohne chemische Trennung 0,004 % Indium in Zink mit einem mittleren Fehler von 2,3 % zu bestimmen. Extrahiert man vorher das Indium aus einer 6 n HBr-Lösung mit Isopropyläther[2], so lassen sich noch kleinere Mengen bestimmen. — *Zur Bestimmung des Indiums in Gallium* muß man nach der Bestrahlung, wozu in diesem Fall eine 4 n H_2SO_4-Lösung des Galliums benutzt wird, das Indium aus der durch Zusatz von KJ 2 n an HJ gemachten Lösung mit Diäthyläther ausschütteln. Diese von H. M. Irving und F. J. C. Rossotti[3] angegebene Extraktion erwies sich nach eingehender Prüfung als brauchbar. Mit dem Verfahren kann man in 0,5 g Gallium noch 0,2 mg Indium mit einem mittleren Fehler von 5% bestimmen. H. Münzel

D. F. C. Morris und F. M. Brewer[4] berichten über die *spektrochemische Bestimmung von Indium in Cassiterit*, die wegen der geochemischen Vergesellschaftung von Indium und Zinn besonders interessiert. Da die Proben mehr als 0,001% In enthalten, konnte auf besonders hohe Empfindlichkeit des Verfahrens verzichtet und so die relativ unempfindliche Indium-Linie 3039,4 Å als Analysenlinie verwendet werden. Als Bezugselement wird Zinn verwendet mit der Sn-Linie 3032,8 Å. Die Verff. arbeiten mit Graphitelektroden, in deren untere ausgebohrte das pulverisierte Analysenmaterial bzw. Standard-Proben eingefüllt werden. Die letzteren werden aus Mischungen von In_2O_3 und SnO_2 in den Konzentrationsstufen 1, 0,1 0,03162, 0,01 und 0,001% hergestellt. Zur Anregung dient ein Gleichstrom-Lichtbogen von 110 Volt und 6 Amp. Zur Aufnahme des Spektrums wird allein der Bereich der Kathoden-Glimmschicht ausgenützt, die im Zwischenbild ausgeblendet wird. Die Auswertung der Spektren erfolgt in der üblichen Weise über Eichkurven. Die Genauigkeit wird zu ungefähr 5% angegeben. J. van Calker

Bestimmung von Zirkonium im Hafnium. L. S. Gray jr. und V. A. Fassel[5] beschreiben die *emissionsspektrometrische Bestimmung von kleinen Prozentsätzen von Zirkonium in Hafnium*, eine Aufgabe, die wegen der großen chemischen Ähnlichkeit der beiden Elemente und den damit verbundenen chemisch-analytischen

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 797—803. Univ. Gent (Belgien).

[2] Kosta, L. u. J. Hoste: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 790; vgl. das vorstehende Referat.

[3] Analyst (London) **77**, 801 (1952); vgl. diese Z. **143**, 130 (1954).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 183—185 (1956). Univ. Oxford (England).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 18—21 (1956). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).

Schwierigkeiten besonders wichtig ist. Untersuchungen mit bewegter Platte zeigten, daß beide Elemente im Gleichstrombogen in den ersten 60 bis 80 sec weitgehend verdampfen. Daraus ergeben sich folgende beiden Anregungsverfahren: 1. Für den Konzentraltionsbereich von 0,001 bis 0,2% Gleichstromdauerbogen 300 Volt, 12 Amp.; Linienpaar Zr 3391,975/Hf 3376,68 Å, brauchbar von 0,001—0,04%; Zr 3284,713/Hf 3266,53 Å, brauchbar von 0,04—0,2%. 2. Für den Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,5% überdämpfte, gleichgerichtete Kondensatorentladung, $C = 25\,\mu F$, Ladespannung 940 V, $L = 400\,\mu H$, $R = 65\Omega$, Phasenwinkel 60°. Linienpaare Zr 3391,975/Hf 3376,68 Å für 0,01—0,15%; Zr 3391,975/Hf 3358,303 Å für 0,10—0,5%. Analysenproben und synthetisierte Standardproben werden als Oxyd mit Graphitpulver gemischt, und zwar 5 mg Oxyd auf 5 mg Graphitpulver gemeinsam eingepreßt in ein ausgebohrtes Graphitstäbchen. Bei 20 Aufnahmen ergeben sich bei Verfahren Nr. 1 Abweichungen von ± 8 bzw. 9,1% und bei Verfahren Nr. 2 ± 3 bzw. 4,8%. Die Auswertung erfolgt über Eichkurven in der üblichen Weise. J. van Calker

Germanium. *Die Wirkung von Kieselsäure bei der Analyse geringer Germaniummengen* untersuchte H. Nishida[1] an salpetersauren oder schwefelsauren Germaniumlösungen, die er mit SiO_2 auf dem Wasserbad oder Sandbad erhitzte. 20 μg Ge werden von 0,1 g SiO_2 bis zu 100% absorbiert. Die Absorption nimmt zu mit der Temperatur, der Einwirkungsdauer und mit der Menge und Feinheit des SiO_2. Der bei der Bestimmung von 10 ppm Ge in Sulfiterzen durch Säureaufschluß eintretende Fehler kann durch Beseitigung des SiO_2 durch Flußsäure aufgehoben werden. Ferner wird über die Trennung von Ge und Fe^{3+} unter Verwendung von SiO_2 als Träger berichtet. Die quantitative Bestimmung wird in 50 ml Lösung durchgeführt, die 5 ml 0,04%ige Phenylfluoronlösung und 9 ml Salzsäure enthalten. Nach Stehen der Lösung zwischen 4 und 12 Std wird die Farbintensität unter Verwendung einer S 50-Lichtfilterplatte gemessen. Zwischen 1 und 40 μg Ge ist das Beersche Gesetz sehr gut erfüllt. Hildegard Pluskal

Zinn. J. Vulterin und J. Zýka[2] teilen mit, daß man *Zinn(II)-salz in stark salzsaurer Lösung mit 0,1 m Wasserstoffperoxydlösung* potentiometrisch scharf titrieren kann. 5—50 mg Zinn werden in 25 ml konz. Salzsäure gelöst und unter Durchleiten von Stickstoff titriert. Die Potentialeinstellung braucht in der Nähe des Äquivalenzpunktes etwa 1 min. Der Potentialsprung (Platin-Kalomelelektroden) ist groß (etwa 400 mV). Arsen(III) stört, Antimon(III) stört nicht. In schwächer saurer Lösung verläuft die Sn^{II}-H_2O_2-Reaktion nicht. A. Kurtenacker

Zur Bestimmung von Hydrazin und seinen Derivaten eignet sich nach J. Vulterin und J. Zýka[3] sehr gut die Titration mit Natriumnitritlösung. Die 0,1 n $NaNO_2$-Lösung behält in dunkler Flasche aufbewahrt, ihren Titer etwa 5 Wochen bei, dann erfolgt infolge Oxydation eine allmähliche Titerabnahme. Verdünntere $NaNO_2$-Lösungen sind weniger titerbeständig. — *Bestimmung von Hydrazin.* Man titriert potentiometrisch mit 0,1 n oder 0,01 n $NaNO_2$-Lösung in einem Volumen von 40—50 ml einer Lösung, die 7—10% HCl, 15—30% $HClO_4$, 50% H_3PO_4 oder 10—12% H_2SO_4 enthalten kann. Die Potentiale stellen sich augenblicklich ein, nur in schwefelsaurer Lösung dauert die Einstellung 1—2 min. 1 Mol Hydrazin entspricht 2 Molen Nitrit. Mit 0,01 n $NaNO_2$-Lösung kann man 0,1—1 mg Hydrazinsalz auf 1% genau oder besser bestimmen. Nitrate oder Ammonium stören selbst in

[1] Jap. Analyst **5**, 17—20 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Industrial Training Institute, Iwate Pref. (Japan).

[2] Chem. Listy **50**, 311—312 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[3] Chem. Listy **50**, 364—369 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag.

100fachem Überschuß nicht. Harnstoff oder Hydroxylamin stören. Das Verfahren kann auch zur *Titration der salpetrigen Säure in Nitriersäure* oder in *pharmazeutischen Zubereitungen* dienen. — Die *Bestimmung von Phenylhydrazin* kann ähnlich wie die von Hydrazin durchgeführt werden, am besten in 10%iger Salzsäure mit 0,1 n oder 0,01 n $NaNO_2$-Lösung. 1 Mol Phenylhydrazin reagiert mit 1 Mol Nitrit. *2,4-Dinitrophenylhydrazin* gibt bei gleichartig durchgeführter Titration weniger genaue Resultate. — *Semicarbazid*, das sich mit 1 Mol HNO_2 umsetzt, wird am besten in 10—15%iger Salzsäure titriert und gibt selbst mit 0,01 n $NaNO_2$-Lösung auf etwa 0,5% genaue Resultate. *Thiosemicarbazid* kann mit gleicher Genauigkeit in 1 bis 5% HCl oder H_2SO_4, 20—30% H_3PO_4 oder 1—15% $HClO_4$ enthaltender Lösung bestimmt werden. A. Kurtenacker

Über die getrennte Bestimmung von Hydrazin und Ammoniak in Ammoniak-Hydrazin-Komplexverbindungen von Kobalt und Nickel berichten P. V. Gogorišvili, M. V. Karkarašvili und L. D. Cicišvili[1]. Die *Titration des Hydrazins* erfolgt potentiometrisch mit Permanganatlösung bis zu dem scharfen Potentialsprung am Titrationsende. Die besten Ergebnisse werden in Hydrazinhydrochloridlösungen bei 50—55° C unter Zusatz von 4,5 n Schwefelsäure bis zum Höchstvolumen von 60 ml erzielt. Bei Titration von $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ist Zusatz von $CoCl_2$ zu empfehlen (0,1—0,3 g bei Einwaagen von 0,05—0,1 g Hydrazinsulfat). Als Reaktionsprodukte entstehen Stickstoff und Ammoniumsalz. N_2O und HN_3 konnten als Reaktionsprodukte nicht nachgewiesen werden. — *Zur Bestimmung des Ammoniaks* wird zuerst das Hydrazin in saurer Lösung mit CuO oder MnO_2 zu N_2 oxydiert (Einwaage + 1 bis 2 ml Wasser, 0,5 ml konz. Säure und 8—10fache Menge [im Vergleich zur Einwaage] CuO oder MnO_2). Nach dem Aufhören der N_2-Entwicklung (geringes Erwärmen) wird mit wenig (30—40 ml) Wasser in den Kjeldahl-Kolben übergeführt und mit 40 ml 40%iger Natronlauge wie üblich destilliert und titriert. Die mitgeteilten Ergebnisse der getrennten Bestimmungen sind befriedigend.
A. v. Wilpert

Arsen. *Die jodometrische Bestimmung von Arsen* nach vorheriger Reduktion zum Element haben Y. Kakita und M. Namiki[2] neuerlich untersucht. Ebenso wie das früher verwendete Zinn(II)-chlorid[3] eignet sich nach den neuen Versuchen auch Chrom(II) als Reduktionsmittel, während sich niederwertige Titan- oder Molybdänverbindungen als unbrauchbar erwiesen. — *Arsenbestimmung in Eisen und Stahl.* Man löst 0,5—1 g der Eisen- oder Stahlprobe in Salpetersäure oder Königswasser, versetzt mit 10 ml Schwefelsäure, erhitzt bis zum Rauchen der Schwefelsäure, verdünnt die gekühlte Flüssigkeit mit 20 ml Wasser und fügt 60 ml Salzsäure zu. — Zugleich hat man 60 ml einer 10%igen Chromalaunlösung mit 1,5—2 ml Schwefelsäure (1:1) in einen Reduktor mit flüssigem Zinkamalgam gebracht, in dem die Luft durch CO_2 verdrängt wurde. Die reduzierte, von Amalgamteilchen abfiltrierte Lösung mischt man mit der obigen Probelösung, verdünnt auf 170 ml, kocht 30 min am Rückflußkühler und kühlt. Das ausgeschiedene Arsen sammelt man in einem Filtertiegel, wäscht 5mal mit 6 n Salzsäure, löst dann in überschüssiger 0,02 n Jodlösung und titriert mit 0,02 n Thiosulfatlösung zurück. 1 ml 0,02 n Jodlösung entspricht 0,0003 g As. — Bei einem Roheisen mit 0,70% As ergaben sich Streuungen von ± 0,05%. H. Kurtenacker

---

[1] Ž. neorg. Chim. 1, 232—242 (1956) [Russisch].

[2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A 7, 140—144 (1955). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals.

[3] Kakita, Y.: Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A 2, 477 (1950); vgl. diese Z. 135, 138 (1952).

Zur colorimetrischen Bestimmung von Arsen nach der Verflüchtigung als Arsenwasserstoff nach H. W. Berkhout und G. H. Jongen[1] werden von H. W. Berkhout[2] noch einige Abänderungsvorschläge gemacht. Bei dem Verfahren wird AsH_3 auf Cellulosepulver, welches mit Quecksilberbromid getränkt ist, aufgefangen. Dann wird mit Hypobromitlösung ausgezogen, in Molybdatoarsensäure übergeführt und durch Reduktion mit Hydrazinsulfat Molybdänblau gebildet. — Der Verf. empfiehlt nun, zur Reduktion eine geringere Konzentration an Hydrazinsulfat zu verwenden, nämlich 0,2 ml einer 1%igen (statt 2,5%igen) Lösung. Ferner soll das Cellulosepulver nach der Absorption von Arsin mit 0,5 ml Methanol gewaschen werden, wodurch noch vorhandenes Quecksilberbromid herausgelöst wird. Zum schnellem Waschen des Absorptionspulvers kann Luft mittels eines Gummiballs durchgedrückt werden. G. Denk

Die colorimetrische Bestimmung von Niob mit Tiron führen H. Flaschka und E. Lassner[3] mit einem lichtelektrischen Colorimeter (Lange) mittels Eichkurven durch. Tiron (= Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure) bildet mit Nb^{III} einen gefärbten, gegen Luft aber nicht beständigen Komplex und mit Nb^{V} einen gelbgefärbten Komplex, der in einem Bereich zwischen 5 n salzsaurer und alkalischer Reaktion beständig ist. Im alkalischen Gebiet tritt ein Umschlag der Farbe nach Grün ein. Die Gelbfärbung des Nb^{V}-Komplexes ist zeitlich konstant, aber etwas abhängig von der Konzentration an Tiron und dem p_H-Wert der Lösung. Bei Einhaltung einer konstanten Tironkonzentration und einer Acidität um 1,6 n salzsauer ergeben sich beim Colorimetrieren gut reproduzierbare Werte. Bei diesem p_H-Wert stört außer Vanadin, das einen intensiv blaugefärbten instabilen Komplex bildet, kein anderes Metall durch Tironatbildung. 3wertiges Eisen stört durch die Gelbfärbung in salzsaurer Lösung und muß durch Zinn(II) oder Ascorbinsäure zur 2wertigen Stufe reduziert werden. Die Konzentration an Salzsäure und Tiron soll konstant gehalten werden. — *Verfahren.* Man führt die Substanz in salzsaure Lösung mit einer Endkonzentration an Salzsäure von etwa 1,6 n über. Den Komplex erzeugt man in einem 50 ml-Meßkölbchen nach Zugabe von 4 ml konz. Salzsäure durch 5 ml 2,5%ige Tironlösung und verwendet zum Auffüllen eine Lösung von 100 ml kalt gesättigter NH_4Cl-Lösung und 50 ml konz. Salzsäure in 1 l Wasser. Bei Anwesenheit von Eisen setzt man vorher etwas feste Ascorbinsäure zu. Nach gutem Durchmischen kann sofort unter Verwendung eines Blaufilters photometriert werden. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man $NbCl_5$, das durch 5stündiges Erhitzen von Nb_2O_5 mit CCl_4 auf 280° C im Bombenrohr erzeugt werden kann. Für 2,5—8,5 mg Nb in 50 ml Lösung beträgt der mittlere Fehler 0,1 mg. Drei- und mehrfache Mengen an Ta, Fe und Sn vergrößern den Fehler nicht.

Hildegard Pluskal

Die papierchromatographische Trennung von Niob und Tantal gelingt nach E. Brunninx, J. Eeckhout und J. Gillis[4] im absteigenden Verfahren mit einem Gemisch aus 75% Methyläthylketon und 25% 10 n Salzsäure. Als mittlere R_f-Werte wurden für Ta 0,11, für Nb 0,78 gefunden. Den beiden Elementen, die in Form ihrer Oxalatokomplexe zur Anwendung kamen, wurden die radioaktiven Isotopen ^{95}Nb und ^{182}Ta beigemischt, wodurch Lage und Intensität der Flecken leicht zu ermitteln waren. — Mit dem gleichen Lösungsmittel können auch *Titan, Niob und Eisen* und ebenso *Tantal, Niob und Eisen* getrennt werden, dagegen nicht Titan und Tantal voneinander. Die Elemente Fe und Ti werden dabei ebenfalls als Oxalate verwendet.

[1] Chemist-Analyst **43**, 60 (1954); vgl. diese Z. **147**, 126 (1955).

[2] Chemist-Analyst **45**, 24 (1956). Agricult. Res. Station, Maastricht (Niederlande).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 778—783. Techn. Hochsch. Graz.

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 689—699. Rijksuniversiteit Gent (Belgien).

Zum Nachweis dient eine Pyrogallollösung, die mit Eisen eine violette und mit Niob eine gelbe Färbung ergibt; Titan wird durch die Rotfärbung, die mit 10%iger Chromotropsäure entsteht, sichtbar gemacht. — Größere Mengen Nb und Ta (50 mg) können auf einer Cellulosesäule ebenfalls mit Methyläthylketon-Salzsäure getrennt werden, wobei das Niob zuerst eluiert wird. Je nach dem Mischungsverhältnis in der Ausgangssubstanz enthält es 0,03 bis 0,5% Ta. G. Denk

Eine potentiometrische Bestimmungsmethode von Mangan durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung wird von I. M. Issa und R. M. Issa[1] beschrieben. — 1 bis 7 ml Mangansalzlösung werden mit 5 ml 0,05 n Permanganatlösung versetzt, dann wird 0,2 g Tellursäure zugegeben und die Lösung etwa 1 n an NaOH gemacht. Der Überschuß an $KMnO_4$ wird mit einer 0,03 n Lösung von Thalliumacetat zurücktitriert. Als Indicatorelektrode wird ein Platinstab, als Bezugselektrode eine Kalomelelektrode verwendet. — Bei der umgekehrten Titration wird die Permanganatlösung mit 0,2 g Tellursäure versetzt, auf 0,5—1,5 n an NaOH gebracht und mit 0,04—0,01 n Mangan(II)-chloridlösung titriert. — Die Potentialsprünge betragen 100—200 Millivolt[2]. G. Denk

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Zur Mikrobestimmung von Fluor in organischen Verbindungen neben Phosphor und Arsen erhitzen R. Belcher und A. M. G. Macdonald[3] die Probe mit Natrium in der Nickelbombe, oxydieren mit Wasserstoffperoxyd, entfernen Phosphat und Arsenat mit Zinkcarbonat und titrieren mit Thoriumnitrat. Durch Sulfat wird die Analyse gestört. — Die Schwierigkeiten, die bei der C-H-Bestimmung fluor- und phoshorhaltiger Substanzen auftreten, können vermieden werden, indem man die Probe im Verbrennungsschiffchen mit Wolframoxyd bedeckt und noch ein Schiffchen (3 cm lang) vor die Probe in das Verbrennungsrohr einschiebt. Beide Schiffchen müssen am Ende der Verbrennung sehr stark erhitzt werden[4]. — *Ausführung der Fluorbestimmung.* Nach dem Aufschluß[5] spült man den Deckel der Bombe mit wenigen Millilitern Wasser ab, stellt den unteren Teil in ein Becherglas, welches man mit Trockeneis füllt und gibt nach 1—2 min etwa alle 15 sec 1 Tropfen Wasser hinzu. Nach beendeter Reaktion füllt man die Bombe mit Wasser und spült den Inhalt heraus. Das Gesamtvolumen soll nicht mehr als 35 ml betragen. Diese Lösung versetzt man mit 0,5 ml Perhydrol, kocht einige Sekunden, läßt dann warm stehen, bis die Gasentwicklung aufhört, und kocht wieder 1 min, um den Rest des Wasserstoffperoxyds zu zerstören. Nach dem Abkühlen verdünnt man im Meßkolben auf 100 ml und filtriert anschließend durch ein trockenes Filter. 20 ml des Filtrats neutralisiert man mit 0,05 n Salzsäure (Hoppners Indicator), gibt zu weiteren aliquoten Teilen die gleiche Menge Salzsäure (ohne Indicator), verdünnt sie auf 35 ml, gibt 100 mg Zinkcarbonat dazu, erhitzt zum Sieden und läßt über Nacht stehen. Dann filtriert man durch Filtrierpapierbrei und wäscht mit so viel Wasser aus, daß das gesamte Volumen etwa 45 ml beträgt. Den einen der beiden aliquoten Teile neutralisiert man

[1] Chemist-Analyst **44**, 99—101 (1955). Univ. Kairo, Giza (Ägypten).

[2] Analoge Bestimmungsmethoden von Pb, Se, Te, Cr vgl. diese Z. **152**, 284 (1956); **153**, 214 (1956).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 899—905. Univ. Birmingham (England).

[4] Belcher, R., J. E. Fildes und A. J. Nutten: Anal. chim. Acta **13**, 431 (1955); vgl. diese Z. **151**, 294 (1956).

[5] Belcher, R., E. F. Caldas, S. J. Clark und A. M. G. Macdonald: Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 283; vgl. diese Z. **145**, 362 (1955).

wieder mit 0,05 n Salzsäure (HOPPNERS Indicator), gibt zum anderen die gleiche Menge Säure und einen Überschuß an Thoriumnitratlösung und titriert mit Natriumfluoridlösung gegen Alizarin S zurück. Das Volumen soll dabei 50 ml betragen.

G. DENK

Mikrobestimmung von Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Arsen in organischen Substanzen. R. LÉVY[1] gibt in drei aufeinanderfolgenden Abhandlungen eine ausführliche Darstellung seiner schon wiederholt beschriebenen Methoden zur potentiometrischen Bestimmung der obengenannten Elemente. Zur Feststellung des Titrationsendes dient das Verfahren der „gekennzeichneten Gleichgewichtspotentiale", bei welchem die für den Wendepunkt der potentiometrischen Titration charakteristische Zellspannung der Titrationsspannung gegengeschaltet wird[2]. In Ergänzung der früheren Referate sei noch folgendes angeführt. *Zur Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod*[1] wird die zu untersuchende Probe in der PARR-Bombe mit 3 g Na_2O_2, 0,25 g KNO_3 und 0,1 g Zucker verbrannt. Der Rückstand wird mit Wasser herausgelöst, das Wasserstoffperoxyd verkocht und die Lösung mit 15 n Schwefelsäure gegen Methylorange neutralisiert. Dann wird mit Silbernitratlösung, unter Verwendung einer zylindrischen Silberelektrode (5—6 mm ⌀), die 40 mm in die Flüssigkeit eintaucht, und einer Kalomelelektrode unter magnetischem Rühren auf das Potential der Silberhalogenidelektrode titriert. Die Silberelektrode wird „formiert", indem man sie in 80 ml einer Lösung des zu untersuchenden Halogen-Ions eintaucht, unter Rühren die äquivalente Menge $AgNO_3$-Lösung zufließen läßt und die Elektrode nach 15 min Stehen in der Suspension mit Wasser wäscht. Die Formierung ist übrigens nur für die Bromidtitration unentbehrlich. Es soll aber für jedes Halogen eine eigene Silberelektrode verwendet werden. Die Versuchsbedingungen, Temperatur, Konzentration an Salzen, Volumen, müssen dabei sehr exakt konstant gehalten werden. Das Volumen soll am Ende der Titration 80 ml betragen. Das Verfahren eignet sich für 0,01—3,37 mg Cl, 0,05—1,6 mg Br und 0,008—2,5 mg J. Die absoluten Abweichungen betragen 0.1 —0,2%. — Chlor wird bei einer Einwaage von 5 mg mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung titriert. Es empfiehlt sich, bei wenig Chlor, 0,2 ml 0,01 n KCl-Lösung zuzusetzen. — Brom wird mit 0,002 n $AgNO_3$-Lösung ebenso titriert. Die Einwaage beträgt 1—3 mg. — Jod wird bei 70—90° C mit 0,002 n Lösung titriert. Bei der Verbrennung gebildetes Jodat wird vorher mit 10 mg Hydrazinsulfat auf dem siedenden Wasserbad reduziert.

Die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod zu zweit oder zu dritt nebeneinander gelingt nach R. LÉVY[3] nach Veraschen in der PARR-Bombe wie folgt. — *Chlor und Brom.* Die Summe der beiden Halogene wird bei einer Einwaage von 5—7 mg mit 0,01 n Silbernitratlösung unter Gegenschalten des Gleichgewichtspotentials der AgCl-Titration ermittelt. In einer zweiten Probe (2—3 mg) wird dann mit 0,002 n $AgNO_3$-Lösung bei einem Volumen von 200 ml das Brom unter Gegenschalten des Gleichgewichtspotentials der AgBr-Titration nach der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Weise bestimmt. Dabei ist ein empirisch ermittelter Korrekturfaktor anzuwenden, dessen Bestimmung in der Originalarbeit sehr ausführlich behandelt wird*. — *Chlor, Brom und Jod* als Gemisch Jod-Brom, Jod-Chlor oder

[1] Bull. Soc. chim. France **1956**, 497—507; 507—517; 517—527. Lab. Municipal, Paris.

[2] LÉVY, R.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **230**, 1958 (1950); **235**, 882 (1952); **236**, 1781 (1953); **238**, 2320 (1954). — Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 741 (1951); — Bull. Soc. chim. France **1953**, 77; vgl. diese Z. **132**, 305 (1951); **134**, 375 (1951/52); **140**, 301 (1953); **142**, 76 (1954); **145**, 364 (1955).

[3] Bull. Soc. chim. France **1956**, 507—517.

* Das Bestimmungsverfahren von Chlor und Brom nebeneinander beschreibt R. LÉVY auch in Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 906—924.

Chlor-Brom-Jod. Jod kann in der Wärme neben den anderen Halogenen ohne Störung titriert werden. Bei Anwesenheit von Brom stellt sich das Gleichgewicht in der Nähe des Äquivalenzpunktes bei der Jodtitration etwas langsamer ein und die EMK weicht um etwa $\pm$ 10 mV ab. Die anschließende Bestimmung von Br^- wird durch den AgJ-Niederschlag nicht gestört. Chlor, gegebenenfalls zusammen mit Brom, wird in der Lösung titriert, die das Jod noch als Jodat enthält. — Es kann auch zuerst in der Lösung, die das Jodat enthält, das Bromid ermittelt werden. Nach der Filtration vom Silberbromidniederschlag wird mit Hydrazinsulfat reduziert und dann das Jod titriert.

Zur maßanalytischen Mikrobestimmung von Phosphor und Arsen erhitzt R. Lévy[1] 5 mg der Probe mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure und 4—5 Tropfen konz. Salpetersäure, bis weiße Nebel entweichen, und raucht noch 3mal mit Salpetersäure und 2mal mit 4—5 Tropfen Perhydrol ab. Die Lösung wird mit 2 ml 10 n Natronlauge alkalisch gemacht, mit 15 n Schwefelsäure schwach angesäuert und mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach der Zugabe von 10 ml 0,1 m Boraxlösung wird mit ausgekochtem Wasser auf etwa 60 ml verdünnt und unter Rühren mit 0,03 n bzw. 0,015 n Silbernitratlösung das Phosphat bzw. Arsenat ausgefällt, wobei der Äquivalenzpunkt angenähert durch Messen der EMK ermittelt wird. Nun wird so stark verdünnt, daß das Gewicht etwa 78 g beträgt. Anschließend gibt man noch 2 ml $AgNO_3$-Lösung hinzu und ermittelt das Gewicht auf einige Milligramm genau (M_1). Nach der Filtration in ein gewogenes Becherglas wird das Gewicht wieder bestimmt (M_2) und mit 0,03 n Kaliumchloridlösung potentiometrisch zurücktitriert (ΔU_2); das Endvolumen soll dabei etwa 90 ml betragen. Die von den Phosphat- bzw. Arsenat-Ionen verbrauchte Silbernitratlösung (U') erhält man aus der Gleichung $U' = U - \Delta U_2 \cdot M_1/M_2$ (ml), wobei U die insgesamt zugegebene Menge $AgNO_3$-Lösung ist. Das Ergebnis muß noch mit einem empirisch ermittelten Faktor korrigiert werden. Die absoluten Fehler betragen $\pm$ 0,1% P und $\pm$ 0,2% As. G. Denk

2. Qualitative und quantitative Analyse

Bestimmung ungesättigter organischer Verbindungen durch Bromierung. Nach R. E. Byrne jr. und J. B. Johnson[2] kann das bekannte Verfahren von H. P. Kaufmann dadurch verbessert werden, daß man zur Herstellung des Bromierungsreagenses an Stelle von reinem Methanol wäßriges Methanol verwendet, das ein größeres Lösungsvermögen für Natriumbromid besitzt. Die Konzentration an freiem Brom wird herabgesetzt. Um die Bromierungsgeschwindigkeit zu erhöhen, wird dem Reagens Salzsäure als Katalysator zugefügt. — *0,1 n Brom-Bromidreagens.* Zu dem Gemisch von 300 ml Wasser, 300 ml Methanol, 100 g Natriumbromid und 10 ml konz. Salzsäure in einem 1 Liter-Meßkolben fügt man 2,5 ml Brom (p. a.) und verdünnt zur Marke mit Methanol. — *Ausführung.* Man beschickt eine Reihe von 250 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben mit je 5—10 g krist. Natriumbromid und pipettiert sorgfältig 50 ml der 0,1 n Reagenslösung zu. Für die Blindwertermittlung reserviert man wenigstens 2 Kolben. In jeden der anderen Kolben gibt man Einwaagen entsprechend 3,5 Milliäquivalenten der ungesättigten Verbindung. Ist die Probe verdünnt, so versetzt man die Blindproben mit den gleichen Volumina des Lösungsmittels. Geeignete Lösungsmittel sind Methanol, Äthanol, Acetonitril, Di-isopropyläther, Essigsäure und Wasser. In letzterem Falle muß Sättigung mit Natriumbromid erfolgen, bevor das Reagens zugefügt wird. Die so vorbereiteten Analysenansätze läßt man bis zu 2 Std stehen (eine Tabelle gibt die für 28 Ver-

[1] Bull. Soc. chim. France **1956**, 517—527.

[2] Analyt. Chemistry **28**, 126—129 (1956). Carbide and Carbon Chemic. Co., South Charleston, W. Va. (USA).

bindungen ermittelten Reaktionszeiten an) und versetzt der Reihe nach mit 50 ml Methanol und 10 ml 15%iger Kaliumjodidlösung. Man titriert sofort mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der gelben Jodfärbung. — Es wurde eine Anzahl von Olefinen, Carbonylverbindungen, sowie konjugiert ungesättigten Fettsäuren und ungesättigten Estern und Äthern untersucht. Es ergaben sich gewisse Beziehungen zwischen der Reaktionsfähigkeit der Verbindungen und ihrer Molekularstruktur, die in der Originalarbeit ausführlich diskutiert werden.

H. Freytag

Eine empfindliche Methode zur Analyse der Gemische von niedrig siedenden Mercaptanen (Thiolen), Schwefelwasserstoff und Disulfiden wird von J. A. R. Coope und G. J. Maingot[1] beschrieben. Das Verfahren wurde für synthetische Gasgemische ausgearbeitet, die zu kinetischen Studien dienten. Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs absorbiert man das Gasgemisch in verdünnter Alkalilauge und fällt mit Cadmiumchloridlösung. Durch sorgfältiges Ansäuern auf p_H 2 –3 wird der Niederschlag von mitgefälltem Mercaptid befreit, anschließend wird das Cadmiumsulfid in bekannter Art jodometrisch bestimmt. Das Verfahren eignet sich für Proben, die bis zu 0,00005 Mole H_2S enthalten. Bei größeren H_2S-Mengen ergeben sich Filtrierschwierigkeiten. — Der Thiolgehalt wird als Differenz ermittelt, indem man in einer besonderen Probe den Gesamtjodverbrauch feststellt und davon den auf H_2S entfallenden Teil abzieht, $2\,RSH + J_2 = RSSR + 2\,HJ$. — Zur Bestimmung der Disulfide löst man das Gas in einem organischen Lösungsmittel, entfernt H_2S, Thiole und elementaren Schwefel durch Behandeln mit $AgNO_3$ und metallischem Quecksilber, reduziert dann die Disulfide mit Zink in essigsaurer Lösung und titriert schließlich mit Silbernitrat. Die Bestimmungen erreichen eine Genauigkeit von 99%. — *Ausführung. Schwefelwasserstoff.* Man fügt 50 ml 0,5 n wäßrige Natronlauge unter Vermeidung des Luftzutritts zu der in einer Pipette enthaltenen Gasprobe, schüttelt 15 min und verdünnt dann die Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke. 25 ml dieser Lösung behandelt man in einem Schliffkolben mit neutraler 5%iger Cadmiumchloridlösung, fügt 1 Tropfen Methylorange und unter häufigem starken Schütteln 1 n Salzsäure zu, bis das Cadmiumhydroxyd und Cadmiummercaptid gelöst sind und die Rosafärbung bestehen bleibt. Hierauf neutralisiert man genau mit 0,5 n Natronlauge und setzt 0,25 ml der Säure im Überschuß zu. Man schüttelt kräftig, filtriert durch einen Gooch-Tiegel mit dicker Asbesteinlage und wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser, bei Gegenwart höherer Mercaptane auch mit Alkohol. Niederschlag und Asbesteinlage versetzt man in einem verschließbaren 125 ml-Kolben mit überschüssiger 0,01 n Jodlösung (wenigstens 5 ml Überschuß) und soviel 6 n Salzsäure, daß die Säurekonzentration einer Normalität von 0,5—1,0 entspricht. Man schüttelt, läßt 20 min stehen und titriert dann den Jodüberschuß mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung zurück. Die Blindprobe soll nicht mehr als 0,1 ml Jodlösung verbrauchen. — *Thiol.* In die Gaspipette gibt man einen gemessenen Überschuß neutraler 0,01 n Jodlösung mit möglichst wenig Luft, schüttelt 20—30 min und titriert mit Thiosulfatlösung zurück. — *Disulfid.* Man schüttelt die Probe 15 min lang mit 50 ml Petroläther (Kp 120—160° C) und verdünnt die Lösung in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke. 60 ml davon schüttelt man im Scheidetrichter mit 10 ml 0,1 n Silbernitratlösung zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen, dekantiert, wiederholt die Behandlung, und wäscht mit dest. Wasser. Die zurückbleibende Lösung schüttelt man kräftig mit Quecksilber in verschlossenem Kolben mehrere Stunden zur Beseitigung des freien Schwefels. Man filtriert und wiederholt die Behandlung bis sich kein Sulfid mehr bildet. Aliquote Anteile von 20 ml versetzt

[1] Analyt. Chemistry **27**, 1478—1480 (1955). Univ. Vancouver (Canada).

man im 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 15 g Zink (30 mesh) und 50 ml 94%iger Essigsäure. Auf den Kolben setzt man einen Schliffkühler, der mit 1—2 Waschflaschen verbunden ist, in denen sich 25 ml 0,01 n Silbernitratlösung zum Abfangen flüchtiger Mercaptane befinden. Man erhitzt den Kolben 3 Std lang in siedendem Wasser und titriert dann den Silbernitratüberschuß mit 0,01 n Ammoniumthiocyanatlösung in üblicher Weise. Den Rückstand im Kolben verdünnt man mit Wasser zur Abscheidung der Petrolätherphase und ermittelt vorhandenes Mercaptan nach P. Borgstrom und E. E. Reid[1] ebenfalls durch Titration mit $AgNO_3$-Lösung. — Im Bereich von 0,01—0,002% Schwefel ist die Methode auf einige Prozente genau. Die Empfindlichkeit entspricht 0,0000002 Mol H_2S im aliquoten Anteil (0.05 ml 0,01 n Jodlösung) oder 0,00003% Schwefel. Die Genauigkeit der Merceptanbestimmung ist durch die der Schwefelwasserstoffbestimmung eingeschränkt. Die Disulfidbestimmung liefert stets um 10—15% zu hohe Werte. Da der Fehler aber konstant und reproduzierbar und von der Dusulfidkonzentration unabhängig ist, so läßt sich an einer Standardprobe von Dimethyldisulfid ein Korrektionsfaktor ermitteln. Parallelresultate stimmen innerhalb 0,000001 Mol Disulfid je aliquoter Anteil (0,0005% Schwefel) überein. H. Freytag

Die spektrophotometrische Bestimmung von sekundären aliphatischen Aminen gründen S. J. Clark und D. J. Morgan[2] auf die Reaktion mit salpetriger Säure, deren Überschuß mit Amidosulfonsäure beseitigt wird. Die in hoher und reproduzierbarer Ausbeute entstehenden Nitrosamine besitzen im Bereich von 330—365 mμ nahe beieinander liegende Absorptionsmaxima, die zur Messung dienen. Starke Absorptionsmaxima existieren außerdem bei etwa 230 mμ. — *Ausführung.* Eine gewogene Probemenge mit 0.1—1.0 Millival an sekundären Aminen wird in einem Becherglas hoher Form mit 7—8 ml Eisessig gelöst, im Wasserbad bei 25 ± 5° C mit 5,0 ml gesättigter Natriumnitritlösung unter Umschütteln versetzt und 10 bis 15 min darin belassen, danach in einem Eiswasserbad abgekühlt. Jetzt setzt man langsam unter heftigem Umschütteln aus einer Bürette 20%ige wäßrige Sulfaminsäure zu bis die Gasentwicklung aufhört und dann noch 2 ml im Überschuß (in der Regel genügen etwa 14 ml). Die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben übergespült und heftig geschüttelt, um den gelösten Stickstoff möglichst zu vertreiben. Nun setzt man 40 ml absoluten Alkohol zu und füllt bei 20° C bis zur Marke auf. Anschließend klärt man die Lösung durch Zugabe eines Kriställchens Natriumsulfat und mißt die überstehende klare Flüssigkeit bei 345 mμ in 10 mm-Quarzküvetten gegen einen Blindansatz. Wenn primäre Amine anwesend sind, wird eine zweite Messung bei 300 mμ gemacht und der Einfluß nach bekannten Gleichungen für Gemische von zwei absorbierenden Stoffen eliminiert. Die Störungen durch bis zu dreißigfache Überschüsse tertiärer Amine sind praktisch ohne Belang. Zur Untersuchung gelangten Dimethyl- und Diäthylamin, Di-n-propylamin, Di-n-butylamin, Di-n-amylamin, Di-n-hexylamin, sowie Dicyclohexylamin. Für die 6 erstgenannten wurde mit Di-n-propylamin die Eichkurve erstellt, die ohne nennenswerte Fehler für alle übrigen gilt. Für die Bestimmung von Dicyclohexylamin wurde eine gesonderte Kurve aufgestellt. Der Analysenfehler wird mit etwa 3% angegeben. In 2—2½ Std lassen sich 6 Parallelbestimmungen ausführen. H. Poiл

Quaternäre Ammoniumverbindungen können nach P. A. Lincoln und C. C. T. Chinnick[3] mit Phosphorwolframsäure quantitativ als schwer lösliche Verbindung $Q_3PO_4 \cdot 12\,WO_3$ ausgefällt werden. Der Niederschlag wird getrocknet und gewogen,

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **1**, 186 (1929).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 966—976. Brit. Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Monmouths. (England).

[3] Analyst (London) **81**, 100—104 (1956). Milton Industrial Chemical Ltd., London.

dann geglüht, wobei er in die freie Säure $HPO_3 \cdot 12WO_3$ übergeht, und anschließend wieder gewogen. Aus der Differenz der beiden Wägungen erhält man das Gewicht der gesuchten quaternären Ammoniumverbindung. Die Fehler sind kleiner als 1%. Ammoniak und Amine, wie Pyridin und Trimethylamin, die mit Phosphorwolframsäure ebenfalls Niederschläge bilden, müssen entfernt werden, z. B. durch Destillation oder durch Ausschütteln der Lösung in Isoamylalkohol mit 1 n Salzsäure. — *Ausführung.* Die Probe, etwa 0,0002—0,0006 Mol, verdünnt man auf 250 ml, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, gibt dann 10 ml 10%ige Salzsäure und 2 g NaCl hinzu und erhitzt zum Sieden. Hierauf versetzt man die Lösung mit 10 ml einer 10%igen Lösung von $P_2O_5 \cdot 24\,WO_3 \cdot x\,H_2O$ und kocht 2—3 min weiter, bis sich der Niederschlag zusammenballt. Wenn auf weiteren Zusatz von Phosphorwolframsäure nichts mehr ausfällt, kühlt man ab, filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht mit 100—200 ml Wasser, trocknet bei 105° C und wägt. Anschließend erhitzt man auf gelinde Rotglut und wägt wieder. G. Denk

Aliphatische Alpha-Nitrohydroxyverbindungen können nach L. R. Jones und J. A. Riddick[1] colorimetrisch bestimmt werden, indem man sie mit Alkali hydrolytisch zu Formaldehyd spaltet, der mit Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) in schwefelsaurer Lösung eine violette Färbung ergibt. Das Verfahren wurde angewandt, um kleine Mengen Nitroalkohol (1—100 μg) in Aminoalkoholen zu bestimmen. 1 Teil Nitroalkohol kann noch in 1000 Teilen Aminoalkohol mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% erfaßt werden. — *Ausführung.* 10 g der Probe verdünnt man mit Wasser im Meßkolben auf 100 ml, versetzt 10 ml der Lösung mit 10 g festem $NaHSO_3$, 10 ml 5 n Natronlauge und 55—60 ml Wasser. Man kocht 30 min unter Rückfluß, kühlt auf 25° C ab und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. 2 ml dieser Lösung versetzt man mit 1 ml 0,5 n Natronlauge, stellt sie 5 min in ein Wasserbad von 25° C und gibt 1 ml einer 2%igen Lösung des Natriumsalzes der Chromotropsäure hinzu. Dann verdünnt man mit Schwefelsäure (D 1,84) auf 12,5 ml, bringt die Lösung 10 min in ein siedendes Wasserbad und kühlt anschließend wieder auf 25° C ab. Die Farbintensität mißt man bei 580 mμ. Verff. verwendeten dazu ein Beckman DU-Spektrophotometer mit 1-cm-Corex-Zelle. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt. — Die Eichkurve wird aufgestellt mit reinstem 2-Nitro-2-methyl-1-propanol. 0, 1, 3, 5, 7 und 10 ml davon werden im Meßkolben (100 ml) mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Jeweils 1 ml dieser Lösungen wird mit 1 ml 0,5 n Natronlauge versetzt und dann weiter behandelt, wie oben beschrieben. G. Denk

Ein Verfahren zur Trennung und Bestimmung von geradkettigen gesättigten Monocarbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und von Dicarbonsäuren mit 11 bis 16 Kohlenstoffatomen durch Verteilungschromatographie beschreibt G. B. Corcoran[2]. Als stationäre Phase dient wäßrige 2 m Glykokoll-Lösung auf Kieselsäure (p_H-Einstellung erfolgt mit 0,5 n Salzsäure oder konz. NaOH-Lösung), als bewegliche Phase das Gemisch primäres Butanol-Chloroform mit stufenweise gesteigertem Butanolgehalt. Für die Trennung der Monocarbonsäuregemische werden 3 Säulen (Länge 600 mm, Innendurchmesser 18 mm; p_H 2,0, 8,4 und 10,0) gebraucht, für die Trennung der Dicarbonsäuren 2 Säulen (p_H 8,5 und 9,0). Die Fehlerbreite beträgt für alle Verbindungen $\pm$ 1%. Die Kieselsäure (Mallinckrodt), die nicht adsorbieren darf, wird vor dem Versuch in 10 n Salzsäure während 24 Std suspendiert, die Säure dekantiert und die Kieselsäure säurefrei gewaschen. Dann erfolgt Nachwaschen mit absol. Methanol, bis das Filtrat gegen Lackmus neutral ist, und an-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 254—255 (1956). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 168—171 (1956). Armour and Co., Chicago 9, Ill. (USA).

anschließend Waschen mit trockenem Äther. Schließlich wird das Präparat über P_2O_5 im Vakuum getrocknet (2—3 Tage, Wechseln des P_2O_5!). Die Lösungen für die stationäre Phase werden hergestellt durch Zugabe von 0.5 n Salzsäure, bzw. konz. Natronlauge zu 2 m Glykokollösung. Die p_H-Werte werden elektrometrisch kontrolliert. Um die Lösungen frei von Pilzen und Bakterien zu halten, erhalten sie Zusätze von 1 Tropfen einer 50%igen Lösung von Trimethyloctadecylammoniumchlorid in Isopropylalkohol auf 150 ml Lösung. Vor dem Füllen der Säule werden je 22 ml Glykokollphase und 25 g Kieselsäure 5 min gemahlen. Das Einfüllen in die Säule erfolgt unter Zusatz von einem Gemisch aus 1% Butanol und 99% Chloroform. Die Monocarbonsäuren werden für die Versuche in Chloroform gelöst. Als Elutionsmittel dienen 3 Gemische mit 1, 10 oder 25% Butanol in Chloroform. Die Elution erfolgt unter Druck (mit trockenem, reinem Stickstoff) und Benutzung eines Fraktionssammlers. 60 Fraktionen werden gesammelt und jede Fraktion mit 0,03 n NaOH-Lösung in absol. Methanol unter Verwendung von 1% m-Kresolpurpur in 95%igem Methanol als Indicator titriert (Stickstoffstrom). In etwa 2 Std können die Adsorption und Elution einer Säule beendet werden. Aus der Säule mit der stationären Phase vom p_H-Wert 2,0 werden Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure getrennt und die übrigen Säuren gemeinsam eluiert, in der Säule mit der stationären Phase von p_H 8,4 erfolgt glatte Trennung von Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, und in der Säule mit der stationären Phase von p_H 10,0 Trennung von Heptylsäure, Caprylsäure, Nonylsäure und Caprinsäure. Es ist günstig, nicht mehr als 35 mg Probe für einen Versuch zu verwenden. Aus einem Gemisch der Monocarbonsäuren und C_4-, C_7- bis C_{12}-Dicarbonsäuren lassen sich diese von den C_1-, C_2-, C_3- und C_4- bis C_{10}-Monocarbonsäuren auf einer Säule mit stationärer Phase vom p_H 2,0 abtrennen. Die Gruppe der C_4- bis C_{10}-Monocarbonsäuren wird zuerst eluiert, dann folgen die Gruppen der Dicarbonsäuren und schließlich die restlichen Monocarbonsäuren einzeln. Mit stationärer Phase vom p_H-Wert 9,0 konnten die C_{13}- bis C_{16}-Dicarbonsäuren mit den 3 in den übrigen Versuchen benutzten Lösungsmittelgemischen getrennt werden. H. Kathen

Über die säulenchromatographische Trennung von Fettsäuren für analytische Zwecke berichtet W. Kapitel[1]. Die Methode arbeitet nach dem Verfahren der sogenannten umgekehrten Phasenchromatographie, wobei die stabile Phase von dem weniger polaren, die bewegliche Phase von dem stärker polaren Lösungsmittel gebildet wird. Abb. 1 zeigt die verwendete Apparatur. Die Chromatographiersäule wird mit Kieselgur beschickt, die mit Paraffin getränkt und mit Dichlor-dimethyl-silan imprägniert ist[2]. Sämtliche Trennungen werden bei 35° C ausgeführt. Als Elutionsmittel dienen mit Paraffin gesättigte Aceton-Wassergemische. Von der richtigen Zusammensetzung der Gemische hängt der Erfolg der Trennungen wesentlich ab. Zum Eluieren der niederen Fettsäuren verwendet man wasserreiche, für die höheren Fettsäuren immer wasserärmere Gemische. Ihr Acetongehalt bewegt sich in den Grenzen 20% Aceton für C_6- bis 85% Aceton für C_{22}-Säuren. Im allgemeinen entspricht jeder C-Zahl ein bestimmtes Elutionsgemisch. Das Eluat tropft in das Abhebergefäß, das jeweils 2 ml in die Titriervorlage abhebert. Die Titration der 2 ml-Proben erfolgt im Stickstoffstrom mit wäßriger 0.01 n Natronlauge unter Verwendung von Bromthymolblau als Indicator. Durch eine Vakuumleitung kann die Titriervorlage entleert und die Natronlauge aus der Vorratsflasche hochgesaugt werden. Da sich die ungesättigten C_{18}-Fettsäuren nicht einwandfrei von Palmitin- und Myristinsäure trennen lassen, hydriert man Fettsäure-Gemische mit einer Jodzahl über 4 vor dem Chromatographieren

[1] Fette u. Seifen 58, 91—94 (1956). Henkel & Cie. GmbH. Düsseldorf.

[2] Howard, G. A., u. A. J. P. Martin: Biochemic. J. 46, 532 (1950).

mit PtO_2 als Katalysator nach ADAMS in Eisessig bei gewöhnlichem Druck unter leichtem Erwärmen. Die Wanderungsgeschwindigkeit hängt von der Kettenlänge ab. Kurzkettige Fettsäuren treten zuerst aus der Säule aus. Die Summe der gefundenen Fettsäuren erreicht meistens nicht ganz 100%. Vom Verlust werden die Säuren der verschiedenen Kettenlängen in gleichem Maße betroffen. Daher ist es zweckmäßig zur Prozent-Berechnung die gefundenen Mengen der einzelnen Säuren nicht auf die Einwaage (etwa 3 mg), sondern auf die gefundene Summe zu beziehen. Bei der Trennung gesättigter von ungesättigten Fettsäuren wurden folgende Ergebnisse erzielt. Öl-, Linol- und Linolensäure lassen sich voneinander und von Stearinsäure trennen. Dabei muß für strengen Sauerstoffausschluß gesorgt werden. Ölsäure und Palmitinsäure lassen sich nicht trennen. Sojafettsäure, die neben Stearin- und Palmitinsäure drei ungesättigte C_{18}-Säuren enthält, kann — wenn auch nicht ganz einwandfrei — auf folgende Weise getrennt werden. Man chromatographiert eine unhydrierte Probe und erhält den Stearinsäure-Gehalt, die Summe von Öl- und Palmitinsäure, sowie die Gehalte von Linol- und Linolensäure. Bei der Trennung der hydrierten Probe wird der Palmitin- und Stearinsäure-Gehalt ermittelt. Man zieht den gefundenen Palmitinsäure-Wert von der im 1. Versuch erhaltenen Summe Öl- + Palmitinsäure ab und hat die Gesamtzusammensetzung des Sojafettsäuregemisches. Oxyfettsäuren können auf Grund ihrer großen Wanderungsgeschwindigkeit von den anderen Fettsäuren getrennt werden. Kleine Mengen Fettalkohole lassen sich auch nach der beschriebenen Methode trennen. Da es jedoch sehr schwierig ist, sie im Eluat quantitativ zu bestimmen, werden sie vorher mit CrO_3 als Katalysator nach einer Vorschrift von A. CLAUS und F. v. DREDEN[1] zu den entsprechenden Fettsäuren oxydiert. Nichtoxydierte Alkohole trennt man als Unverseifbares ab. Ungesättigte Alkohole werden vor der Oxydation hydriert. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen wurden nach dieser Methode überraschend gute Ergebnisse erzielt.

K. MACHNER

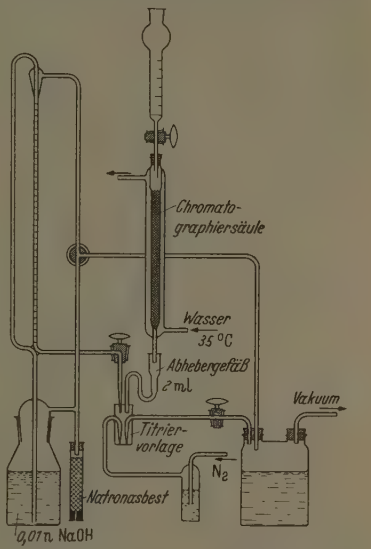


Abb. 1. Apparatur zur säurenchromatographischen Trennung von Fettsäuren nach KAPITEL

Beiträge zum Nachweis der Glykole und des Glycerins liefern T. BOEHM und H. THIEME[2]. Zur Identifizierung dieser Alkohole können nach den Versuchen der Verff. Ester mit substituierten Benzoesäuren dienen, die in größerer Zahl dargestellt werden. Es handelt sich um die Ester der 3- und der 4-Nitrobenzoesäure und der 4-Brombenzoesäure, deren Schmelzpunkte (Smp) und Eutektica mit geeigneten Testsubstanzen angeführt sind (siehe Original). Für den Nachweis der

[1] J. prakt. Chem. **43**, 148 (1891).

[2] Pharmazie **11**, 175—179 (1956). Univ. Leipzig.

Polyole ist die Veresterung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid besonders geeignet. Diese erfolgt durch 2 minutiges Schütteln einer Lösung von 50 mg des Polyols in 5 ml 7,5%iger Natronlauge mit einer Lösung von 1 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 5 ml Benzol. Nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Ester werden diese gewaschen und umkristallisiert. *Glycerin-tri-(3,5-dinitrobenzoat)*: Smp 196—197° C (aus Aceton), eutekt. Temp. mit Salophen 174° C und mit Dicyandiamid 191° C; dieser Ester ist unlöslich in Wasser, n-Propanol, Äther und Ligroin, dagegen löslich in Essigester; *Äthylenglykol-bis-(3,5-dinitrobenzoat)*: Smp 175—176° C (aus n-Propanol), eutekt. Temp. mit Benzanilid 146,5° C und mit Salophen 159° C; *Äthylenglykol-mono-äthyläther-(3,5-dinitrobenzoat)*: Smp 75° C (aus n-Propanol), eutekt. Temp. mit Azobenzol 43° C und mit Benzil 54° C; *Diäthylenglykol-bis-(3,5-dinitrobenzoat)*: Smp 152° C (aus n-Propanol), eutekt. Temp. mit Phenacetin 124,5° C und mit Benzanilid 132,5 °C; *Triäthylenglykol-bis-(3,5-dinitrobenzoat)*: Smp 71° C (aus Äther), eutekt. Temp. mit Azobenzol 48,5° C und mit Benzil 57° C; *1,2-Propylenglykol-bis-(3,5-dinitrobenzoat)*: Smp 174—176° C (aus Aceton), eutekt. Temp. mit Benzanilid 146,5° C, mit Salophen 160° C und mit Äthylenglykol-bis-(3,5-dinitrobenzoat) 159° C. — Durch Versetzen von 0,1 g Glykol in 2 ml Pyridin mit 1 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid unter Kühlung, Schütteln bis zur Lösung, anschließendem Stehen während 30 min, Eingießen in verdünnte Schwefelsäure und Umkristallisieren werden die folgenden Ester dargestellt: *1,3-Butylenglykol-bis-(3,5-dinitrobenzoat)*: Smp 134—135° C (aus n-Propanol), eutekt. Temp. mit Acetanilid 100° C und mit Phenacetin 116,5° C; *2,3-Butylenglykol-bis-(3,5dinitrobenzoat)*: Smp 244 bis 245° C (aus Toluol), eutekt. Temp. mit Salophen 187° C mit Dicyandiamid 207° C. — *Zum Nachweis des Äthylenglykols neben Glycerin* als 3,5-Dinitrobenzoesäureester wird eine Trennung durch azeotrope Destillation mit Benzol[1] oder mit Cyclohexan[2] oder auch eine fraktionierte Destillation einer Glykol-Zinkoxydverreibung zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Wasserbad empfohlen. Das in beiden Fällen abdestillierte Glykol wird wie oben in seinem Ester übergeführt, ebenso wird das im Rückstand verbliebene Glycerin nachgewiesen. Auf beide Arten lassen sich noch 5% Äthylenglykol neben Glycerin sicher nachweisen. K. Wagner

Für die photometrische Bestimmung von 2,4-Diamino-5-phenylthiazol (Amiphenazol) schlägt P. Lundgren[3] die Überführung in das *Reineckat* vor, weil hier im Gegensatz zu anderen in Betracht gezogenen Verfahren die Hydrolysenprodukte des Amiphenazols, die durch Ersatz der Aminogruppen durch OH-Gruppen entstehen, nicht stören. — *Ausführung.* 2 bis 15 ml der wäßrigen Lösung, enthaltend etwa 15—30 mg 2,4-Diamino-5-phenylthiazolhydrochlorid (oder -hydrobromid) werden in einem kleinen Becherglas in ein Eisbad gestellt. Nach dem Abkühlen auf Badtemperatur fügt man 5 ml Reagens (1 Teil Reinecke-Salz in 25 Teilen Wasser) zu, mischt und kühlt mindestens weitere 15 min. Der Niederschlag wird in einem G 4-Glassintertiegel gesammelt, 2 mal mit 2 ml Eiswasser sorgfältig gewaschen und durch Absaugen getrocknet. Dann wird der Niederschlag durch Durchsaugen von Aceton gelöst und die Lösung auf 25 ml mit Aceton aufgefüllt. Diese Acetonlösung ist bei Zimmertemperatur mindestens 3 Std haltbar. Die Extinktion (1 cm) wird bei 525 mμ gegen Wasser gemessen und der Gehalt an 2,4-Diamino-5-phenylthiazolhydrochlorid an Hand einer Eichkurve (linear von 0 bis 35 mg) errechnet.

K. Wagner

---

[1] Vgl. Lapkina, N. B., u. V. A. Nazarenko: Ž. anal. Chim. **6**, 262 (1951) [Russisch]; vgl. diese Z. **135**, 467 (1952).

[2] Metayer, C.: Chim. analytique **30**, 148 (1948); Chem. Zbl. **1949** I, 919.

[3] J. Pharmacy Pharmacol. **8**, 185—190 (1956). Apotekens kontrollaborat., Stockholm (Schweden).

Über die Möglichkeiten der polarographischen Bestimmung von 2-Mercaptobenzthiazol und 2-Mercaptobenzimidazol berichten M. Fedoroňko und P. Zuman[1] auf Grund einer ausgedehnten Untersuchung des polarographischen Verhaltens der beiden Verbindungen. In wäßrigen Lösungen, die 0,1 n bis 2 n schwefelsauer sind, ist die Gesamtstufenhöhe bei beiden Verbindungen bis mindestens $2 \cdot 10^{-3}$ m der Konzentration proportional. Diese Lösungen eignen sich also zur Bestimmung sowohl des Thiazols als auch des Imidazols. In 1 n Natronlauge ist die Stufenhöhe von Mercaptobenzimidazol eine lineare Funktion der Konzentration bis $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m, die des Thiazols bis $7 \cdot 10^{-4}$ m. Gut ausgebildete Stufen sind beobachtbar beim Imidazol in 0,1 n Natronlauge in 95 Vol.-%igem Äthanol. Alkalische Acetonlösung eignet sich nicht zur Bestimmung. Auch bei Benutzung von 0,5 n Schwefelsäure bei Lösungen der Verbindungen in Äthanol, Aceton und Cyclohexanon und ihren Gemischen werden gut ausmeßbare Stufen erhalten. Ähnlich lassen sich Äthanol-Benzolgemische bis 70 Vol.-% Benzol und Aceton-Benzol-Gemisch bis 50 Vol.-% Benzol gebrauchen. Man kann Mercaptobenzthiazol bestimmen, wenn man acetonische Lösungen von 0,5 n Schwefelsäure verwendet. Dies bewährt sich bei Analysen vulkanisierten Kautschuks. Darüber wollen die Verff. später berichten. H. Freytag

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die Aminosäurebestimmung in Nahrungsmitteln durch Chromatographie an Stärkesäulen wird von H. Kraut, E. Kofrányi, H. Telschow und M. Weber[2] ausführlich beschrieben. Verff. arbeiten in der Hauptsache nach der Methode von W. H. Stein und S. Moore[3]; jedoch werden durch Verwendung anderer Kartoffelstärke mehrere Abwandlungen nötig. — *Methode.* 40 g Stärke (Hoffmann-Salzuflen) werden in 62 ml Isobutanol + einer Wassermenge, die 25% des Trockengewichts der Stärke entspricht, aufgeschlämmt und in ein Glasrohr (8,8 mm × 1 m), das unten mit einer Glasfritte und einem angeschmolzenen auf 1 ml geeichten Syphon (s. Abb. 1) versehen ist, eingefüllt. Sobald sich die Stärke gesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit abpipettiert und mit Waschflüssigkeit II (WF II) (n Propanol: 0,5 n Salzsäure = 3:2) 2 Tage bei einem Luftdruck von 120 Torr, danach mit der Waschflüssigkeit I (WF I) (n-Propanol:n-Butanol:0,1 n Salzsäure = 2:1:1) 3—5 Tage durchgewaschen. Hiernach werden einige Milliliter des 0,1 n salzsauren Hydrolysates mit n-Butanol und n-Propanol entsprechend WF I vermischt, und 1 ml davon (= etwa 2 mg Eiweiß) auf die Säule gegeben. Man wäscht 3 mal mit WF I nach und eluiert weiter kontinuierlich mit WF I. Die 1 ml-Proben werden in einem überaus

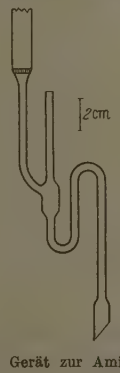


Abb. 1. Gerät zur Aminosäurebestimmung in Nahrungsmitteln nach Kraut und Mitarb.

[1] Chem. Listy **49**, 1484—1493 (1955) [Tschechisch]. Akad. Wissensch. Prag u. Techn. Hochschule Bratislava (ČSR).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **301**, 165—184 (1955). Max-Planck-Inst. f. Arbeitsphysiol., Dortmund.

[3] J. biol. Chemistry **176**, 337, 367 (1948); **178**, 53 (1949); vgl. diese Z. **135**, 206, 209 (1952); **136**, 438 (1952).

einfachen automatischen Kollektor (Abb. im Orig.) aufgefangen, und in Serien zu 60 mit 2,5 ml des Reagenses nach R. A. BOISSONNAS[1] versetzt. Das Reagens wird bereitet durch Mischen von 250 ml 2 n Essigsäure mit 250 ml n Natronlauge und Zugabe von 500 ml Methylcellosolve, in dem 5 g Ninhydrin + 0,5 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ gelöst sind. Die zur Neutralisation der Proben nötige Menge Natronlauge wird dem Reagens jeweils vor Gebrauch zugesetzt. Nachdem 20 min auf dem Wasserbade gekocht wurde, kühlt man 5 min ab, verdünnt mit 7,5 ml n-Propanol-Wasser (1:1) und mißt nach 30 min bei 578 mμ am EPPENDORF-Photometer. Die gefundenen, gegen Luft gemessenen Extinktionen werden in einem Koordinatensystem gegen die entsprechende Zahl der Milliliter aufgetragen. Die Aminosäuren (A.S.) werden nach STEIN und MOORE identifiziert. Sobald Asparaginsäure im Eluat erscheint, wird mit WF II weiter eluiert. Die quantitative Berechnung der gefundenen A.S. erfolgt mittels der vorher aufgestellten Eichkurven nach einer angegebenen Formel. Die Methode wurde an einem synthetischen A.S.-Gemisch, ferner an Casein, Milch, Weizenmehl und Futtergerste geprüft. Die mittlere Streuung für Routineanalysen wird mit + 4,5% angegeben. H. ZIMMERMANN-TELSCHOW

Zur Bestimmung des bitteren Geschmacks in Karotten haben E. SONDHEIMER, W. F. PHILLIPS und J. D. ATKIN[2] eine spektrophotometrische Methode entwickelt. Sie hatten beobachtet, daß der bittere Geschmack sich den Auszügen mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen mitteilt und daß diese Auszüge dann bei 265 mμ eine starke Absorption zeigen. Für die Extraktion wird n-Hexan oder Skellysolve B benützt, nachdem dieses zur Entfernung störender Stoffe durch eine Säule aus Kieselgel gelaufen ist. Die Extinktionen E werden bei 290, 265 und 240 mμ gemessen, die spektrophotometrischen Daten werden in dem Ausdruck:

$$[E_{265} - \tfrac{1}{2}(E_{290} + E_{240}) \times \text{ml Lösungsmittel}]/\text{g Einwaage}$$

zusammengefaßt, der als Maß für die Bitterkeit gilt. Die so gewonnenen Werte wurden verglichen mit den aus Geschmackstesten erhaltenen Ergebnissen. Die Korrelation zwischen diesen Werten wird mit — 0,82 angegeben. Die für den bitteren Geschmack verantwortliche Substanz ist bisher noch unbekannt. Die spektrophotometrische Methode wird als eine Stütze der organoleptischen Prüfung, aber nicht als ihr Ersatz angesehen, so lange jedenfalls noch nicht sichergestellt ist, daß die den bitteren Geschmack hervorrufende Substanz zugleich auch für die Absorption bei 265 mμ verantwortlich ist. L. ACKER

Vier jodometrische Verfahren zur Bestimmung der Peroxydzahl in Nahrungsfetten hat C. FRANZKE[3] vergleichend untersucht, nämlich die Verfahren von C. H. LEA[4], K. TÄUFEL und H. ROTHE[5], H. HADORN und R. JUNGKUNZ[6] und von B. D. SULLY[7]. Die Werte, die man bei den einzelnen Verfahren erhält, sind nur als Relativwerte zu betrachten, da die ablaufenden Nebenreaktionen nicht überblickt und ausgewertet werden können. Die Methode nach C. H. LEA, die brauchbare

[1] Helv. chim. Acta. **33**, 1966 (1950); vgl. diese Z. **135**, 209 (1952).

[2] Food Res. **20**, 659 –665 (1955). Cornell Univ., Geneva u. Beech-Nut Packing Co., Canajoharie N. Y. (USA).

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 108—112 (1956). Humboldt-Univ. Berlin.

[4] Proc. Roy. Soc. (London), Sa. B **108**, 175 (1931); ref. im Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. IV, S. 300.

[5] Angew. Chem. **61**, 84 (1949).

[6] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 495 (1953); vgl. diese Z. **144**, 289 (1955).

[7] Analyst (London) **79**, 86 (1954); vgl. diese Z. **144**, 433 (1955).

Ergebnisse liefert, ist in ihrer Ausführung umständlich und zeitraubend und erscheint daher für Serienbestimmungen weniger geeignet. Zudem ist der Sauerstoffehler (Reaktion des Luftsauerstoffs mit dem Kaliumjodid) verhältnismäßig groß. Die Arbeitsweise von Täufel und Rothe läßt sich gut und schnell ausführen, allerdings ist der Sauerstoffehler noch etwas größer als bei Lea. Zur Verringerung dieses Fehlers wird bei der Methode von Täufel und Rothe vorgeschlagen, das Fett erst nach dem beginnenden Sieden der Chloroform-Eisessig-Mischung, wenn die Chloroformdämpfe etwa die Hälfte des Reaktionskolbens ausfüllen, zuzugeben. Die Peroxydzahl wird dadurch um rund 1 Drittel geringer. — Die besten Ergebnisse lieferte im Hinblick auf die Schwankungsbreite bei Paralellbestimmungen die Methode von Sully, die jedoch in der Art ihrer Durchführung komplizierter und zeitraubender ist, als die vorhergenannten. Es wird hier empfohlen als Reaktionsgefäß einen 200 ml-Erlenmeyer-Kolben (NS 29) mit angeschlossenem Rückflußkühler zu verwenden. Die Kaliumjodidlösung und das in einem Miniaturbecher eingewogene Fett werden in den Kolben gebracht, wenn die Chloroformdämpfe das untere Ende des Kühlers erreicht haben, indem der Kühler kurz angelüftet wird. Die so erzielten Werte sind wohl etwas höher, als die der Original-Methode, jedoch gut reproduzierbar. — Die nach dem Verfahren von Hadorn und Jungkunz erhaltenen Werte können nicht mit denen anderer Methoden verglichen werden, da sie um ein Vielfaches niedriger sind. Ferner beeinflussen die verschiedenen angewandten Kaliumjodidmengen nicht unwesentlich die Höhe der Peroxydzahlen. Diese Feststellung wurde auch bei der Methode von Täufel und Rothe gemacht, wenn verschiedene Mengen Kaliumjodid zur Anwendung kamen. Jedoch wird bei Verwendung von etwa 1,0 g KJ ein gewisser Grenzwert in der Höhe der Peroxydzahlen erreicht, der sich auch bei Zugabe von weiterem Kaliumjodid praktisch nicht mehr ändert.

H. Meyer

Zur Qualitätsbeurteilung von Schweineschmalz im Hinblick auf den Nachweis von raffiniertem „White Grease" sind nach I. J. B. Roos[1] die Fluorescenz- und Neutralrot-Probe sowie die Beziehung zwischen Anilinpunkt und Jodzahl wenig geeignet. Eine bessere Methode ist die Bestimmung des Cholesterins, die nach P. C. den Herder[2] durchgeführt werden kann, indem man die Sterine unmittelbar in der Seifenlösung ohne vorheriges Abtrennen der unverseiften Anteile mit Digitonin fällt. Die besten Schmalzrohstoffe, die Flomen und Speckfette weisen den niedrigsten Cholesteringehalt auf, während Mickerfette, Netzfette und Darmabputzfette einen höheren Cholesteringehalt haben, der bei den technischen Abfallfetten noch wesentlich stärker erhöht ist. Da bei der Raffination technischer Abfallfette nur verhältnismäßig wenig Cholesterin verlorenzugehen scheint, kann sein Gehalt als relativ sicheres Merkmal zur Beurteilung von „White Grease" mit herangezogen werden. Für Schmalze guter Provenienz und normaler Zusammensetzung wird der Cholesteringehalt von 0,10% kaum überschritten, ist er höher als 0,10%, so liegt der Verdacht auf weniger beliebte Rohstoffe oder Beimischung mit raffiniertem „White Grease" vor. Ein Cholesteringehalt von mehr als 0,20% beweist das Vorliegen raffinierter Abfallfette.

H. Meyer

Für die colorimetrische Bestimmung von Eisen- und Kupferspuren in Olivenöl geben A. Vioque und M. del Pilar Villagrán[3] folgende *Arbeitsvorschrift.* In einer Quarzschale von 250 ml Fassungsvermögen werden 0,2 ml einer 25%igen Lösung von $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in 96%igem Alkohol gegeben und anschließend 50 g Öl. Man erwärmt

[1] Fette u. Seifen **58**, 118—121 (1956). Staatl. Molkereistation, Leiden (Holland).

[2] VIII-e Congrès Int. des Ind. Agricoles, Bruxelles **4**, 68 (1950). — Méthodes Unifiées pour l'Analyse des Matières Grasses **1954**, 96.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 804—811. Inst. de la Grasa, Sevilla (Spanien).

langsam (50° C/Std) auf 350° C und hält die Lösung über 24 Std hin bei dieser Temperatur. Dann führt man die Verbrennung im Muffelofen bei 450° C innerhalb 8—10 Std zu Ende. Die rein weiße Asche wird nach und nach mit insgesamt 5 ml 6 n Salzsäure aufgenommen und filtriert. Die mit Wasser aufgefüllte Lösung wird nun mit Ammoniak auf p_H 2,5 eingestellt und einer 0,01%igen Lösung von Dithizon in Chloroform extrahiert. Aus dem Cu-haltigen Extrakt wird das Chloroform bis auf 3—4 ml abdestilliert, der Rückstand wird zur Trockne eingeengt und mit 0,5 ml Schwefelsäure, 0,1 ml Salpetersäure und 0,2 ml Perchlorsäure bei 200—210° C abgeraucht. Der Rückstand wird mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit konz. Ammoniak bis zum ersten Thymolblauumschlag versetzt, dann fügt man 1 ml 20%ige Ammoniumcitratlösung zu und stellt mit 6 n NH_3-Lösung auf p_H 9 bis 9,2 ein. Unter Zusatz von 10 ml bidest. Wasser, 1 ml Diäthyldithiocarbaminat (0,1%ige Na-Salzlösung in bidest. Wasser) und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff wird ausgeschüttelt, dann bei 440 mμ in 1 ml-Küvetten colorimetriert und der Cu-Gehalt an Hand einer Eichkurve ermittelt. — Eisen wird aus der Cu-freien wäßrigen Lösung der Asche von p_H 2,5 nach Oxydation mit Hydroperoxyd mit 5 ml 0,1%iger Lösung von o-Oxychinolin in Chloroform extrahiert, wie bei Cu beschrieben aufgearbeitet und dann auf 50 ml aufgefüllt. Zu 5 ml dieser Lösung gibt man 1 ml Hydrochinon (2%ige Lösung in einer 0,1%igen Ascorbinsäurelösung in bidest. Wasser), 1 ml 0,5%ige o-Phenantrolinlösung und stellt mit 25%iger Natriumcitratlösung auf p_H 3,5 ein. Nach einstündigem Stehen füllt man mit bidest. Wasser auf 25 ml auf, bestimmt in 1 ml-Küvetten bei 508 mμ die Extinktion und ermittelt den Fe-Gehalt an Hand der Eichkurve. Durch Testversuche ergab sich, daß 100 μg Fe und 1 μg Cu mit einem Fehler von 10% bzw. 20% bestimmt werden können.

Irmgard Petzer

Milchuntersuchung. J. Effern[1] berichtet über die *Bestimmung des Fremdwassergehaltes in geronnenen Milchproben.* Bei der Überprüfung der in Frage kommenden bekannten Methoden wird festgestellt, daß das spezifische Gewicht der geronnenen Milch nach Verflüssigung mit 10 Vol-% der Ammoniak-Natronlauge nach Schulz um 0—3, in den meisten Fällen aber um 2 Spindelgrade tiefer liegt als bei den entsprechenden süßen Milchen. Das berechnete spezifische Gewicht der geronnenen Milchproben wird daher durch Addition von 2 Spindelgraden korrigiert. Aus diesem spezifische Gewicht und dem gleichzeitig in den geronnenen Proben bestimmten Fettgehalt kann die fettfreie Trockenmasse und damit annähernd der Grad der Wässerung ermittelt werden. — Auch aus dem Chlorgehalt der geronnenen Probe läßt sich, vorausgesetzt daß keine anormale Milch vorliegt, der Fremdwassergehalt ungefähr berechnen. — Die Bestimmung des Fremdwassergehaltes in geronnenen Milchproben mittels des Beckelschen Kupferserums und der von ihm angegebenen Brechungschlorzahl ergab nur bei Fremdwassergehalten bis zu 30% noch einigermaßen brauchbare Näherungswerte. — Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in Milchproben mit einem Säuregrad von 30—40 S.H.° ergab selbst bei Anwendung der Krennschen Formel keine brauchbaren Werte. Die Bestimmung der Nitrate ist unzuverlässig. — Der Aschegehalt des Spontanserums ergab bei der Berechnung des Fremdwassergehaltes sehr gute Werte, die nur um $\pm$ 1% von den theoretischen Werten abwichen. — Ferner wurden gute Werte bei der Berechnung des Fremdwassergehaltes nach E. Müller[2] erzielt. Es wird jedoch der Bestimmung des Aschegehaltes im Spontanserum wegen ihrer größeren Genauigkeit der Vorzug gegeben.

[1] Milchwissenschaft **11**, 88—94 (1956). Lebensm.-Unters.-Anstalt Offenburg/Baden.

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **42**, 534 (1951); vgl. diese Z. **138**, 153 (1953).

R. Schober und H. Hetzel[1] beschreiben eine Trennung *von Milchproteinen durch Säulenchromatographie*. Die Verff. finden charakteristische Unterschiede der Milchproteine bei verschieden vorbehandelter Milch (kurzzeiterhitzte, hocherhitzte und Sterilmilch) sowie bei Molken verschiedener Herkunft. Die Versuche zur Trennung der Milchproteine wurden mit säurevorbehandeltem, anionenaustauschendem Al_2O_3 durchgeführt. — Eine Austauschersäule von 9 mm Durchmesser wurde mit 15 ml Al_2O_3 (n. Brockmann) gefüllt (1 ml gepacktes Adsorbens hält etwa 5 mg Protein fest), das mit 1 n Salzsäure geschüttelt und bis zum Erreichen von p_H 4,2 (Glaselektrode) mit dest. Wasser gewaschen wurde. 10 ml Molke oder Milch wurden nach dem Ausfällen des Caseins 1 : 1 mit Wasser verdünnt und auf die Säule gebracht. Unter diesen Bedingungen fand sich der gesamte Milchzucker in den ersten 30 ml der Waschflüssigkeit (Wasser). Für die Elution bewährten sich Citrat- und Phosphatpuffer, letztere wurden vorgezogen, da sie die anschließende Biuretreaktion nicht stören. Folgende Puffer kamen nacheinander zur Anwendung: 2%iger Phosphatpuffer, p_H 5,50, 5%iger Phosphatpuffer, p_H 5.50 und 5%iger Phosphatpuffer, p_H 6,55. Zur Herstellung der Pufferlösung werden KH_2PO_4-(1) und K_2HPO_4-Lösung (2) nach Sörensen gemischt. p_H-Wert und Konzentration müssen zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse genau eingehalten werden. Mittels eines Fraktionensammlers wurden je 100 Tropfen Eluat in einem Röhrchen gesammelt (die Durchflußgeschwindigkeit soll 2 Tropfen/min nicht überschreiten) und der Proteingehalt nach der Biuretmethode[2] bestimmt. Dabei traten meist 4 Fraktionen auf, von denen die erste im wesentlichen aus α-Lactalbumin bestand, die zweite aus Globulin und α-Lactalbumin und die dritte und vierte aus β-Lactoglobulin.

F. Roland[3] geht bei der *quantitativen Bestimmung der Hülleneiweißsubstanz der Milchfettkügelchen* von der Überlegung aus, daß, wenn sich Milch in Magermilch und Rahm durch einfaches Zentrifugieren trennen läßt, der Rahm so viel mehr Eiweiß enthalten muß, als die Hüllensubstanz der Fettkügelchen ausmacht. Der Gesamtstickstoff der Milch (G) setzt sich also aus dem in den Hüllen der Fettkügelchen enthaltenen Stickstoff (H) und dem in der Magermilch befindlichen Stickstoff (E) zusammen: $G = H + E$. Nun bleibt aber beim Zentrifugieren ein Teil der Magermilch im Rahmen zurück, von dem jedoch angenommen wird, daß er in bezug auf den Gehalt an Eiweißkörpern die gleiche Zusammensetzung aufweist wie die abzentrifugierte Magermilch. Werden r (Prozent Stickstoffgehalt des Rahmes), e (Prozent Stickstoffgehalt der Magermilch) und f (Prozent Fettgehalt des Rahmes) quantitativ bestimmt, so läßt sich der Anteil des in der Hüllensubstanz der Fettkügelchen enthaltenen Stickstoffes nach folgender Formel berechnen, bei der der Magermilchanteil des Rahmes schon berücksichtigt ist: x (Prozent des Fettes) $= (n-e) \cdot (100-f)/f$, wobei $n = 100 \cdot r/(100-f)$ ist. Hierbei ist der (sehr kleine) Stickstoffgehalt der Phosphatide, die an der Peripherie des Fettkernes der Kügelchen abgelagert sind, nicht berücksichtigt. — Der Stickstoffgehalt wurde mit der Kjeldahl-Mikromethode, der Fettgehalt der Vollmilch nach Gerber, jener des Rahmes und der Magermilch nach Weibull-Stold bestimmt. — Gefunden wurde mittels dieser Berechnung etwa 1 g Hülleneiweiß (Durchschnitt von 13 Proben, höchster Wert 2,22 g, niederster 0,44 g) je 100 g Fett. H. Meyer

Zur Ermittelung des Ergosteringehaltes von Hefe unter weitgehender Ausschaltung der durch andere Sterine verursachten Fehler empfiehlt O. Hummel[4]

[1] Milchwissenschaft **11**, 63—65 (1956). Milchw. Lehr- u. Forsch.-Anst. Wangen/Allg.
[2] Hiller, A., R. Greif and W. Beckmann: J. biol. Chemistry **176**, 1421 (1948).
[3] Milchwissenschaft **11**, 85—87 (1956). Lab. Milchverwert.-Genoss., Herford.
[4] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **103**, 190—198 (1956). Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim.

folgendes Verfahren. 5 g Trocken- oder 20 g Naßhefe mit genau bestimmtem Trokkengehalt verseift man 1 Std lang mit einer Lösung von 3 g Ätzkali (in wenig Wasser gelöst) in 60 ml Methanol (M) unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad, filtriert, wäscht mit 60 ml M, behandelt den Rückstand ein zweites Mal auf gleiche Weise und engt schließlich die vereinigten Filtrate auf 50 ml ein. Nach dem Abkühlen versetzt man die Lösung mit dem 3fachen Volumen Wasser und schüttelt 5 mal mit je 50 ml Äther aus. Die 2mal mit je 25 ml Wasser gewaschenen Ätherauszüge engt man ein und verdünnt sie im Meßkolben wieder auf 100 ml mit Äther (A). Die Verseifung kann auch durch 2 stündiges Erhitzen der Hefe mit 60 ml 40%iger Kalilauge durchgeführt werden, wobei man anschließend wie oben verfährt. Nun pipettiert man 2 ml A ab, nimmt den nach Abdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand bei 20° C in 96%igem Äthanol auf, ergänzt auf 25 ml und bestimmt die Extinktion dieser Lösung im Beckman-Gerät bei 293,5 mμ. Nach Abzug der bei reinem Äthanol bei 310 mμ ermittelten Extinktion berechnet man den Ergosteringehalt unter Zugrundelegung der Extinktionen des reinen Ergosterins: $R\,{}^{1\%}_{1\,cm}$ 293,5 mμ = 171,51; 281,8 mμ = 302,1; 271,3 mμ = 283,5. – *Zur spektrophotometrischen Messung der Digitoninfällung* bringt man 2 ml A in ein Zentrifugenglas, verdampft den Äther, nimmt den Rückstand unter Erwärmen in 7,2 ml 96%igem Äthanol auf und fügt 1 ml 5%ige Digitoninlösung in 72%igem Äthanol und 2,5 ml Wasser zu. Nach Erwärmen des Ansatzes auf 70° C und 2 stündigem Stehen wird zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Rückstand in Alkohol heiß gelöst, auf 25 ml aufgefüllt und, wie beschrieben, spektophotometriert. — Dieses Verfahren gibt genauere Werte als die direkte Bestimmung, da die nicht sterinartigen Substanzen kaum stören. K. Söllner

Bestimmung von Carnosin in Fleischextrakten. Carnosin findet sich in etwas geringerer Konzentration als Kreatinin im Fleischextrakt, es ist eine ebenfalls nur in tierischem Gewebe anzutreffende Substanz. P. Tempus und O. Högl[1] beschreiben eine quantitative Carnosinbestimmung mittels Papierchromatographie. Reine Fleischextrakte, die praktisch frei von Histidin sind, werden mit 60%igem α-Picolin (Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel) aufsteigend chromatographiert. Etwa anwesendes Histidin muß zunächst in einem 72-stündigem Durchlaufchromatogramm, mit sek. Butanol und 3%igem Ammoniak (1:3) als Laufmittel, vom Carnosin abgetrennt werden. — *Ausführung.* 3—3,5 g Extrakt mit mindestens 2,5 μg Carnosin/μl werden in 25 ml 10%igem Isopropylalkohol unter Erwärmen gelöst und in einem Meßkölbchen auf 50 ml aufgefüllt. Die Extraktlösungen werden in Portionen zu 2 μl auf Whatman Nr. 1-Papier (41 × 16 cm) aufgetragen, und zwar in der Form, daß die Extrakte immer abwechseln mit steigenden Testlösungen (1,0; 2,5; 3,5; 5,0; 6,0; 7,5 und 10,0 μg/μl Carnosin, Fa: Hoffmann-La Roche/Basel), in 10%igem Isopropylalkohol. Die Flecken sind jeweils 2,5 cm voneinander entfernt. Das Chromatogramm wird in dem mit 60%igem α-Picolin gesättigten Chromatographiergefäß (28 cm hoch, 20 cm Durchmesser) 3 Std lang aufsteigend entwickelt. Man trocknet zunächst bei Zimmertemperatur, dann 5—10 min bei 80° C. Sichtbar gemacht werden die Flecken, indem man das Chromatogramm durch eine jedesmal frisch hergestellte Lösung aus gleichen Teilen 1%iger p-Anisidinlösung in 0,1 n alkoholischer Salzsäure und 10%igem Amylnitrit in n-Butanol durchzieht und die überschüssige Anisidinlösung durch Abpressen zwischen zwei dicken Filtrierpapierblättern entfernt. Im kalten Luftstrom wird fertig getrocknet und dann das Chromatogramm für 2 min in eine Atmosphäre von 3%igem Ammoniak gebracht. Nach weiteren 10 min können die

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittel-Unters. Hyg. (Bern) **46**, 527—536 (1955). Eidgen. Gesundheitsamt, Bern.

roten Flecken in der von H. Sulser[1] beschriebenen Weise ausgemessen werden. Mit Hilfe der Werte der Testflecken wird eine Kurve aufgestellt, aus der die Konzentration der Extraktflecken ermittelt werden kann. Kurven, die Knicke aufweisen, sind zu verwerfen. Es ist ratsam, jeweils 2 Chromatogramme herzustellen und auszuwerten. Die Abweichung der Extraktflecken in einem Chromatogramm können bis zu 10% vom Mittelwert, bei kleinen Carnosingehalten noch mehr betragen. Einer Extraktlösung zugesetztes Carnosin wurde zu 94% wiedergefunden. H. Meyer

Vitamine. *Der Vitamin A- und Carotingehalt in Butter* wurde von W. G. Scott und R. J. Taylor[2] mit Hilfe einer chromatographischen spektrophotometrischen Methode bestimmt. Sie bedienten sich des Verfahrens, wie es von J. Boldingh und J. R. Drost[3] für Margarine ausgearbeitet und mit einigen Abänderungen als amtliche Methode eingeführt worden war. 10 g-Einwaagen werden verseift, das Unverseifbare wird in Leichtpetroleum gelöst, die Lösung wird chromatographiert. Die Carotinfraktion wird zu 90% dem β-Carotin äquivalent gerechnet. Da letzteres in Leichtpetroleum $E^{1\%}_{1\,cm}$ von 2500 besitzt, beträgt der Umrechnungsfaktor der bei 446 mμ gemessenen $E^{1\%}_{1\,cm}$-Werte in internationale Einheiten/g 600. Für Vitamin A wird die Umrechnung von $E^{1\%}_{1\,cm}$ bei 324 mμ in internationale Einheiten/g mit dem Faktor 1830 vorgenommen. Die von zwei verschiedenen Laboratorien nach dieser Methode in den gleichen Proben erhaltenen Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmung. Die Mehrzahl der Werte schwankte um nicht mehr als $\pm$ 5%. L. Acker

Für die volumetrische Bestimmung von Ascorbinsäure benutzen M. Z. Barakat, S. K. Shehab und M. M. El-Sadr[4] die Reaktion zwischen Ascorbinsäure und Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat, die in saurer Lösung bei Zimmertemperatur quantitativ und schnell verläuft, wobei das Verschwinden der Orangefärbung des Reagenses als Indication dient. — Zur *Durchführung* der Bestimmung legt man ein abgemessenes Volumen einer Lösung des Reagenses, die 1 Millimol in 100 ml Wasser enthält, vor und titriert aus einer Mikrobürette mit der unbekannten Ascorbinsäurelösung, die 20% 3%iger Metaphosphorsäure enthält, bis die orange Farbe des Reagenses gerade verschwindet. 1 Mol Ascorbinsäure reagiert mit 1 Mol Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat. Für Mengen von 50—200 mg Ascorbinsäure/100 ml liegen die Fehler zwischen $\pm$ 0—1.14%. Bei der Bestimmung mit 2,6-Dichlorphenolindophenol liegen in diesem Konzentrationsbereich die Fehler höher; die letzte Methode gibt bei Mengen von 5—25 mg Ascorbinsäure/100 ml sehr gute Werte. Bei der Analyse von *Injektionslösungen* wird ein gemessener Anteil der Flüssigkeit in einem 100 ml-Meßkolben mit 20 ml 3%iger Metaphosphorsäurelösung versetzt und aufgefüllt, so daß 1 ml 0,5—2 mg Ascorbinsäure enthält. Man arbeitet dann wie oben beschrieben weiter. Beim Vorliegen von *Tabletten* pulvert man 10 Tabletten und löst eine gewogene Menge des Pulvers, entsprechend 50—100 mg Ascorbinsäure, in einem Meßkolben nach Zufügen von Wasser und Metaphosphorsäurelösung, so daß die Lösung 20% 3%ige Metaphosphorsäure enthält. Man schüttelt nach dem Auffüllen 15 min, filtriert und verfährt wie beschrieben. Bei *Citrusfrüchten* wird der frischgepreßte Saft in einer geeigneten Menge 3%iger Metaphosphorsäurelösung aufgefangen, so daß der Saft auf das Dreifache des ursprünglichen

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittel-Unters. Hyg. (Bern) **45**, 518 (1954); vgl. diese Z. **148**, 131 (1955/56).

[2] Analyst (London) **81**, 117—121 (1956). Government Lab., London E. C. 2 u. Unilever Ltd., Port Sunlight (England).

[3] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **28**, 480 (1951); vgl. diese Z. **147**, 292, 293 (1955); **150**, 442 (1956).

[4] Analyst (London) **80**, 828—833 (1955). El-Kebir Univ., Cairo (Ägypten).

Volumens verdünnt vorliegt. Man zentrifugiert 5 min und benutzt die klare überstehende Lösung. Man legt 1 ml Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonatlösung vor. Folgende Substanzen stören die Bestimmung nicht: Kohlenhydrate wie Glucose, Lactose, Saccharose, Stärke, Thiaminhydrochlorid, Nicotinsäure, Pyridoxin, Oxalate, Tartrate, Citrate, Glycin, Alanin, Valin, Isoleucin, Fe^{II}- und Fe^{III}-salze. Störende Substanzen sind Alkalisulfite, Sulfide, Thiosulfate, Thioharnstoff.

Barbara Grüttner

Zur Bestimmung von Vitamin E in Weizenkeimöl macht W. Feldheim[1] einige Bemerkungen, besonders im Hinblick auf eine Mitteilung von H. Koch und W. Ponsold[2]. Die chemischen Methoden haben den Nachteil, daß sie die Tocopherole gemeinsam erfassen und damit der unterschiedlichen biologischen Aktivität der 4 Tocopherole nicht gerecht werden, die nach dem Resorptions-Sterilitäts-Test an der Ratte sich verhalten wie 100:40:8,3:1 ($\alpha : \beta : \gamma : \delta$). Allerdings ist bei den meisten pflanzlichen Rohstoffen der dadurch bedingte Fehler tragbar, da α-Tocopherol überwiegt. Im Weizenkeimöl indessen ist β-Tocopherol zu etwa 30% beteiligt. Diese Verhältnisse sind bei den aus chemischen Verfahren gewonnenen Ergebnissen zu berücksichtigen. Eine weitere Unsicherheit liegt aber auch in der Methodik selbst begründet. Verf. hält deswegen eine Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und eine sich anschließende Reinigung durch chromatographische Verfahren für unbedingt notwendig. Die Reaktion der Tocopherole mit Salpetersäure (welche dem Verfahren von M. Furter und R. E. Meyer[3] bzw. H. Koch und W. Ponsold[2] zugrunde liegt) ist nicht spezifisch für Tocopherole, auch biologisch unwirksame Stoffe, wie z. B. die Oxydationsprodukte der Tocopherole geben diese Reaaktion, die zum Tocopherolrot, einem Chinon, führt. Infolgedessen werden nach dieser Methode auch in der von Koch und Ponsold angegebenen Ausführungsform meist zu hohe Werte gefunden.

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Vitamin K_3 (2-Methyl-1,4-naphthochinon) beschreiben V. Sathe, J. B. Dave und C. V. Ramakrishnan[4]. Die 2—30 μg enthaltende Lösung wird mit 0,5 ml Äthylalkohol geschüttelt und mit 0,1 ml einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure versetzt. Nach 10 min fügt man 0,25 ml einer 20%igen Natriumcarbonatlösung zu und schüttelt bis zur Grünfärbung. Nach Zugabe von 3 ml Amylalkohol, 1 ml Äthylalkohol und 1 ml Wasser wird erneut geschüttelt und dann 5 min zur Abscheidung der Salze stehengelassen. Die Amylalkoholschicht wird abgetrennt und deren Extinktion bei 635 mμ gemessen. Die Färbung ist 10 Std lang beständig. L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Eisen, Stahl. C. O. Ingamells[5] berichtet über ein Verfahren zur *spektrophotometrischen Silicium- und Phosphorbestimmung in Stählen* aus *einer* Einwaage als Molybdänblau unter Anwendung von Zinn(II)-oxalat als Reduktionsmittel. Zinn(II)-oxalat hat vor anderen Reduktionsmitteln den Vorzug, beständig zu sein. Das Verfahren ist für fast alle Arten von Stählen mit 0,05 bis 0,50% Si und 0,001 bis 0,050% P anwendbar, auch für Stähle, die Ti, Ta, Nb und W enthalten. — *Ausführung.*

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 53—55 (1956). Anst. f. Vitaminforsch. u. Vitaminprüf., Potsdam-Rehbrücke.

[2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 1 (1953); vgl. diese Z. **143**, 155 (1954).

[3] Helv. chim. Acta **22**, 240 (1939); vgl. diese Z. **123**, 56 (1942).

[4] Nature (London) **177**, 276 (1956). Univ. of Baroda, Baroda.

[5] Chemist-Analyst **45**, 10—11 (1956). Minneapolis, Minn. (USA).

0,500 g Einwaage in möglichst feinen Spänen werden mit 25 ml Wasser, verd. Salpetersäure und 3—5 ml Brom bis zur Beendigung der Reaktion stehengelassen. Jetzt fügt man 17 ml Salpetersäure (1:1) zu und verkocht das überschüssige Brom. Stähle, die in verd. Salpetersäure löslich sind, werden nur mit 25 ml Wasser und 17 ml Salpetersäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Bei Anwesenheit von Chromcarbiden erwärmt man längere Zeit auf dem Wasserbad; Verdampfungsverluste ergänzt man durch Zugabe von Wasser, so daß 30 ml nicht unterschritten werden. Anschließend versetzt man mit 25 ml 2%iger Kaliumpersulfatlösung, kocht genau 5 min und füllt nach dem Abkühlen auf 250 ml auf. – Für die *Siliciumbestimmung* pipettiert man 10 ml der Stammlösung in einen 150 ml-Kolben, setzt 50 ml Wasser und 10 ml 5%ige neutrale Ammoniummolybdatlösung zu und läßt 5 min stehen. Nun versetzt man mit 20 ml Schwefelsäure (1+3) und, sobald sich die Lösung geklärt hat, mit 10 ml Zinn(II)-oxalatreagens (s. u.) und läßt mindestens weitere 5 min stehen. Die Messung erfolgt gewöhnlich gegen Wasser bei 650 mμ in 19 mm-Küvetten. Blindproben setzt man wenn notwendig so an, daß die Schwefelsäure vor der Molybdatlösung zugegeben wird. Die Eichkurvenaufstellung erfolgt am besten durch Standardstahlproben mit unterschiedlichen Siliciumgehalten. — Für die *Phosphorbestimmung* pipettiert man je 25 ml in zwei 100 ml-Kolben; in den einen (Probe) gibt man 10 ml Molybdat-Formiatreagens [in 1800 ml Wasser löst man 18 g $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$, 31 g Natriumformiat, 21 ml 90%ige Ameisensäure und 92 ml Schwefelsäure (1+3) und bewahrt in einer Pyrexflasche auf], in den anderen Kolben (Blindwert) gibt man 10 ml des Zinn(II)-oxalatreagenses. Beide läßt man genau 5 min stehen. Jetzt gibt man zur Probelösung in einem Guß 10 ml Zinn(II)-oxalat und mischt sofort gut durch. Zum Blindwert setzt man 10 ml Molybdat-Formiatlösung. Man wartet 12—20 sec, bis sich die Färbung voll entwickelt hat, und fügt beiden Lösungen dann 25 ml 1%ige Natriumfluoridlösung (in Polyäthylenflasche aufbewahrt!) zu. Danach mißt man sofort bei 650 mμ in 25-mm-Küvetten, da die Färbung schon nach 2—3 min verblaßt, besonders wenn der Phosphor-Gehalt hoch ist. Die Eichkurve (Gerade) stellt man mit Standardproben von unterschiedlichem Phosphorgehalt auf. Die Silicium-Werte werden durch den Phosphorgehalt etwas beeinflußt, eine Korrektur ist möglich. Die Phosphorfärbung ist etwas temperaturempfindlich. Wenn für die Bestimmung immer die gleichen Gefäße aus Pyrexglas benutzt werden, beträgt die Abweichung der Si-Werte max. ± 0,02%, für Phosphor max. 0,002%. — *Herstellung von Zinn(II)-oxalatreagens.* Man verdünnt eine Lösung von 70 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 40 ml konz. Salzsäure mit Wasser auf 200 ml und fügt 80 ml dieser Lösung zu einer Lösung von 25 g krist. Oxalsäure in 1 Liter Wasser. Nach 10 min Stehen wird das Zinn(II)-oxalat abfiltriert, mit kaltem Wasser gut gewaschen und bei 50° C getrocknet. Das Zinn(II)-oxalatreagens wird hergestellt, indem man in 1900 ml H_2O 33 g Oxalsäuredihydrat, 32 g Natriumformiat, 21 ml 90%ige Ameisensäure und 17 g Zinn(II)-oxalat löst und die Lösung in einer Pyrexflasche aufbewahrt. H. Pohl

M. Jean[1] beschäftigt sich ebenfalls mit der *photometrischen Bestimmung von Silicium und Phosphor als Molybdatkomplex in Stählen.* Er untersucht zunächst einzelne Faktoren, wie p_H-Wert, Beständigkeit, Hydrolyse und Zusammensetzung des Niederschlages und empfiehlt für die Bestimmung des Siliciums den p_H-Wert 1,5—2 und eine Wartezeit von 20—45 min nach dem Zusammengeben der Reagentien. — Für die *Bestimmung des Phosphors* wird eine eingehende *Arbeitsvorschrift* gegeben: 1 g der Probe löst man mit 20 ml einer Mischung aus 75 ml Überchlorsäure (D 1,61), 55 ml Salpetersäure (D 1,33) und 20 ml Salzsäure (D 1,18), dampft ein bis weiße Nebel entweichen, nimmt nach dem Abkühlen mit 30 ml Wasser auf, kocht

[1] Chim. analytique **38**, 37—49 (1956).

und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. Dann filtriert man gegebenenfalls von Kieselsäure, reduziert 10 ml des Filtrats mit 10 ml einer Metabisulfitlösung (200 g/l), kocht 1 min und läßt abkühlen. Anschließend fällt man mit Natronlauge (400 g/l) das Eisen aus und versetzt mit 5 ml 12 n Schwefelsäure, wobei sich der Niederschlag wieder löst. Zur Lösung gibt man im 50 ml-Meßkolben 5 ml einer Lösung von Natriummolybdat (20 g/l) und 5 ml Ascorbinsäure (2 g/l), füllt mit Wasser zur Marke auf, stellt 5 min auf ein siedendes Wasserbad und mißt nach dem Erkalten bei 6700 Å die Farbintensität. Als Vergleichslösung nimmt man 10 ml der im 100 ml-Meßkolben befindlichen Lösung, behandelt sie weiter, wie oben beschrieben, setzt aber vor Zugabe des Molybdats 1 ml Weinsäurelösung (500 g/l) hinzu. — Mit reinem Eisen, welches man ebenso löst und dem man bekannte Mengen einer Phosphatlösung zusetzt, wird eine Eichkurve aufgenommen. G. Denk

W. T. Elwell und H. N. Wilson[1] empfehlen für *die colorimetrische Bestimmung des Phosphors in legierten Stählen und in Kupferlegierungen (Bronzen)* eine Modifikation des bekannten Phosphovanadomolybdänsäureverfahrens, die darin besteht, daß man den Phosphorkomplex mit Isoamylalkohol aus der wäßrigen Phase extrahiert und dadurch von gefärbten Metall-Ionen trennt. Die Extinktion des Extraktes folgt im Bereich des Absorptionsmaximums (426 mμ) dem Beerschen Gesetz. Die Farbe ist mindestens 20 min beständig. Um Störungen durch Eisen zu verhindern, müssen für 500 mg Fe mindestens 650 mg Ammoniummolybdat angewendet werden. Sechswertiges Chrom muß zu nichtstörendem dreiwertigem reduziert werden. Die kleinen im Stahl vorkommenden Mengen As, ferner W, Cu, Ni und andere zweiwertige Metalle stören nicht. — *Arbeitsweise. Bestimmung in Stählen.* Man löst 0,25 g der Späne mit 0,025—0,045% Phosphorgehalt in einem Gemisch von 5 ml konz. Salzsäure und 5 ml konz. Salpetersäure, fügt 5 ml Perchlorsäure (D 1,54) hinzu, dampft bis zur Nebelbildung ein und setzt das Erhitzen noch 10—15 min fort. Nach dem Abkühlen gibt man zu der Lösung 25 ml Wasser und bei Anwesenheit von Chrom 10 ml gesättigte schweflige Säure und einige Siedeperlen und kocht das Reaktionsgemisch 10 min. (Bei der Untersuchung von Stählen, die Wolfram enthalten, werden nur 10 ml warmes Wasser hinzugefügt, der Niederschlag wird filtriert und etwa 5mal mit insgesamt 30 ml warmem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand wird verworfen, das Filtrat mit 10 ml schwefliger Säure versetzt und wie beschrieben weiterbehandelt.) In die siedende Lösung gibt man 5 ml 20 Vol-%ige Salpetersäure und kocht noch weitere 2—3 min. Zu der heißen Lösung werden 25 ml frisch bereitetes Vanadomolybdatreagens hinzugefügt. (40 g Ammoniummolybdat und 1 g Ammoniumvanadat werden getrennt in 400 bzw. 300 ml Wasser gelöst. Zur Vanadatlösung gibt man langsam 140 ml konz. Salpetersäure. Nach Abkühlen gießt man die Molybdatlösung in die Vanadatlösung und verdünnt auf 1000 ml.) Man kühlt das Reaktionsgemisch auf 20° C, verdünnt auf 80 ml und schüttelt 2—3 min kräftig mit 10,0 ml Isoamylalkohol. Nach 5 min entfernt man die wäßrige Phase, läßt die gefärbte organische Schicht über ein trockenes Filter in eine 1 cm-Küvette ablaufen und mißt ihre Extinktion bei 426 mμ. Eine Blindlösung wird von den verwendeten Reagentien nach dem beschriebenen Verfahren bereitet. Zum Aufstellen der Eichkurve dient eine KH_2PO_4-Lösung, die im Milliliter 0,01 mg Phosphor enthält. — *Zur Bestimmung von Phosphor in Kupferbronzen* werden 0,25 g der Späne in einem Gemisch aus 2,5 ml konz. Salzsäure, 2,5 ml konz. Salpetersäure und 5 ml Wasser gelöst. Man verdünnt mit 25 ml Wasser, erwärmt auf etwa 80° C, fügt 25 ml Vanadomolybdatreagens hinzu, kühlt und setzt die Analyse in der beschriebenen Weise fort. Die Analysenergebnisse stimmen mit den gravimetrisch gefundenen Werten überein. K. Machner

[1] Analyst (London) 81, 136—144 (1956). Imperial Chemical Industries Ltd., Billingham, Co. Durham (England).

Zur raschen photometrischen Bestimmung des Bleigehaltes von Automatenstählen messen I. Bozsai und E. Kopócsy[1] die Lichtdurchlässigkeit des gelben Bleijodidkolloids. — *Ausführung.* 1 g Späne werden in 48 ml 10%iger Überchlorsäure bei gelinder Wärme gelöst, dann werden zwecks Ausscheidens des gelösten Kupfers einige Zentigramme bleifreie Stahlspäne zugegeben, die Lösung wird auf 50 ml ergänzt und filtriert. In einer Eprouvette werden 5 ml konz. Phosphorsäure, 1 ml frisch bereitete Gummiarabicum-Lösung (0,1 g Gummiarabicum in 6 ml kaltem Wasser gelöst), 2 ml der Versuchslösung und 1 ml Wasser vermischt. Unmittelbar vor dem Photometrieren wird unter gutem Schütteln 1 ml 2,5%ige Kaliumjodidlösung zugegeben. Die Messung erfolgt in 1 cm dicker Schicht im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 42. Man findet Prozente Blei = 0,45 × Extinktion. Die Genauigkeit beträgt ± 0,01—0,02% Pb, die Bestimmungsdauer 25 min. Eine Blindprobe ist unerläßlich. J. Plank

Die volumetrische Bestimmung von Silber in Kupfer-Silber-Mischungen mit mehr als 50% Kupfer führen R. P. Shukla und R. P. Bhatnagar[2] nach Abtrennung des Kupfers durch. Das gesamte Silber und wenig Kupfer werden an einem sulfonierten Kohleharz absorbiert. Nach Elution mit verdünnter Salpetersäure kann das Silber nach Volhard mit einer Genauigkeit von ± 0,5% titriert werden. — *Verfahren.* Das für die Absorption benötigte Harz wird nach einer von Bafna, Pai und Shah[3] beschriebenen Methode hergestellt und in der H-Form in eine aus einer 50 ml-Bürette hergestellte Säule von 15 cm Länge gefüllt. Als Unterlage dient 1 ml feiner Sand. Die für eine Analyse verwendete Substanzmenge muß so bemessen sein, daß das darin enthaltene Silber fast die ganze Säule füllt. Zur Entfernung des adhärierten Kupfers wäscht man mit dest. Wasser und eluiert dann mit 6,0%iger Salpetersäure. Die Säule ist dann unmittelbar für eine folgende Analyse anwendbar. Hildegard Pluskal

Über die flammenphotometrische Bestimmung von Lanthan, Eisen und Magnesium im Uran berichtet J. F. Possidoni-de-Albinati[4] auf Grund eingehender Untersuchungen. Das Emissionsspektrum des Lanthans in der Acetylen-Sauerstoffflamme enthält drei scharfe Maxima, von denen sich das Maximum bei 440 mμ am besten für die Messungen eignet. Das stärkere Maximum bei 565 mμ unterliegt weitgehenden Störungen durch Begleitelemente, besonders Calcium macht die La-Bestimmung bei dieser Wellenlänge unmöglich. Von den 4 Maxima des Eisens im Bereich zwischen 358 und 393 mμ verwendet man für die Messungen am besten das Maximum bei 372 mμ. Magnesium gibt in der Wasserstoff-Sauerstoffflamme ein scharfes Maximum bei 285 mμ, das in der Acetylen-Sauerstoffflamme kaum zu beobachten ist. In der letzten Flamme sind dagegen die Maxima bei 371 und 383 ungefähr 10 mal empfindlicher als in der H_2-O_2-Flamme. Die Eichkurven sind für La im Konzentrationsbereich 0 bis 2,5 mg/ml, für Fe im Bereich 10 bis 100 μg/ml, für Mg im Bereich 0 bis 1000 μg/ml Gerade. Die Versuchsbedingungen (Gasdruck des Sauerstoffs, Acetylens, Wasserstoffs, Spaltöffnung, Photomultiplikator usw.) beeinflussen die Intensität der Lichtemission stark; die Einflüsse müssen bei Aufstellung der Eichkurven jeweils berücksichtigt werden. Vor Bestimmung von La, Fe und Mg wird das Uran entfernt, indem man die 4 n salpetersaure Lösung der Nitrate mit Äther erschöpfend extrahiert. Eisen kann seinerseits durch Extraktion der 6 n salz-

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 12—15 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Rákosi Mátyas Eisen- und Metallwerke, Budapest.

[2] J. Indian chem. Soc. **33**, 43—44 (1956). Holkar College, Indore (Indien).

[3] Current Sci. **20**, 233 (1951).

[4] An. Asoc. quím. argent. **43**, 106—120 (1955). Comisión Nacional de la Energía Atómica.

sauren Lösung der Chloride mit Äther von La und Mg getrennt werden. Die Durchführung der Extraktionen wird genau beschrieben. In Tabellen sind die Einflüsse der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie die von Gallium, Indium und Thallium auf die Bestimmung von La, Fe und Mg zusammengestellt. IRMGARD PFITZER

Zur schnellen und genauen Berylliumbestimmung in Beryll hat J. B. POLLOCK[1] eine photometrische Methode ausgearbeitet, die auf der Bildung eines stabilen Farblackes von Beryllium mit *p-Nitrobenzolazo-orcin* in natron-alkalischer Lösung basiert[2]. Kupfer, Zink, Eisen und Mangan geben auch Farblacke. Im üblichen Uganda-Beryll kommt weder Kupfer noch Zink vor; die Eisen- und Mangankonzentrationen sind so gering, daß Fehler durch diese Elemente vernachlässigt werden können. Man kann die Bestimmung ohne Trennung und Korrekturen durchführen. — *Arbeitsweise.* Die Probe (0,5 g) wird mit 2 g Natriumfluorid im Platintiegel geschmolzen. Nach dem Abkühlen gibt man 3—3,5 ml konz. Schwefelsäure hinzu und erhitzt bis zur völligen Vertreibung der Flußsäure. Der Tiegelinhalt wird in einem Becherglas gelöst. Zu der Lösung gibt man 20 g Weinsäure, dann 12 g festes Natriumhydroxyd, macht gerade alkalisch und füllt nach Zugabe von weiteren 5 g Natriumhydroxyd auf 250 ml auf. Von dieser Probelösung werden 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben abpipettiert, 20 ml Reagenslösung (0,05 g p-Nitrobenzolazo-orcin und 2 g Natriumhydroxyd in 200 ml Wasser) hinzugegeben, geschüttelt und bis zur Marke aufgefüllt. Man mißt die Extinktion gegen eine gleichwertig behandelte Blindprobe im Spekker-Photometer (Wolframlampe, Kodak Nr. 4-Grünfilter, 2 cm-Küvetten). Die Eichkurve wird unter denselben Bedingungen aufgestellt (2—16% BeO). Die Methode erzielt im Vergleich zu den üblichen gravimetrischen Verfahren sehr gute Ergebnisse. H. SPECKER

Bestimmung von Quarz und Feldspat im Kaolin mittels Röntgenstrahlen. M. ABBAD-Y-BERGER und F. GÓMEZ-RUTMONTE[3] arbeiteten eine Methode aus, um aus den Linien gleicher Intensität im DEBYE-SCHERRER-Diagramm auf die ungefähre Konzentration von Feldspat und Quarz in Kaolin zu schließen. IRMGARD PFITZER

Bestimmung von Wasser in 1,1-Dimethylhydrazin und in Hydrazin durch eine Hochfrequenzmethode. R. D. WEAVER, G. C. WHITNACK und E. ST. CLAIR GANTZ[4] haben auf den Messungen von WEST u. Mitarb.[5] aufbauend den Wassergehalt in 1,1-Dimethylhydrazin mit Hilfe des Oscillometers V von SARGENT bestimmt. Der Unterschied der Dielektrizitätskonstanten ist so groß, daß Wassergehalte von 0—5% auf 2% genau erfaßt werden. Zwischen Hydrazin und Wasser sind die DK-Unterschiede sehr viel geringer, so daß eine Wasserbestimmung in reinem Hydrazin nicht gelingt. — Auf Temperatureinflüsse wird hingewiesen, auch wird in starrer Anordnung der Meßzelle gemessen, da Veränderungen der Zuleitungskapazität Fehlmessungen zur Folge haben. Auch *Dimethylamin* (etwa 1—10%) läßt sich in wasserfreiem Dimethylhydrazin nach dieser Methode bestimmen. Liegen Salzgehalte vor, so kann dennoch analysiert werden, sofern auch die Eichung an salzhaltigen Proben erfolgt. K. CRUSE

[1] Analyst **81**, 45—48 (1956). Geological Survey of Uganda, Entebbe (Uganda).

[2] OSBORN, G. H., und W. STROSS, Metallurgia (Manchester) **30**, 3 (1944); vgl. diese Z. **128**, 328 (1948).

[3] An. Real. Soc. espaň. Física Quím., Ser. B, **51**, 671—688 (1955). Inst. „Alonso de Santa Cruz" (Spanien).

[4] Analyt. Chemistry **28**, 329—332 (1956). U.S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA).

[5] WEST, PH. W., T. ROBICHAUX u. T. S. BURKHALTER: Analyt. Chemistry **23**, 1625 (1951). — WEST, PH. W., P. SENISE u. T. S. BURKHALTER: Analyt. Chemistry **24**, 1250 (1952); vgl. diese Z. **136**, 443 (1952); **140**, 305 (1953).

5. Toxikologische Analyse

Über die Anwendung mikrochemischer Methoden in der Kriminalistik berichtet F. X. Mayer[1] unter Anführung einiger Beispiele aus der Praxis. — Neben den Methoden, die der unerläßlichen chemischen Anreicherung des meist in sehr geringen Mengen vorliegenden Untersuchungsmaterials dienen, wie z. B. Destillation, Extraktion, Dialyse, Chromatographie, Ionenaustausch, stehen dem forensischen Chemiker zur Identifizierung zahlreiche spezifische Nachweisreaktionen in der Tüpfelanalyse, in colorimetrischen Verfahren und in charakteristischen Kristallfällungen zur Verfügung. Unentbehrliche Untersuchungsverfahren bei der Bestimmung geringster Substanzmengen sind die Emissions- und Absorptionsspektralanalyse. Bei Anwendung der Emissionsspektralanalyse kann man vor allem die Elemente mit Metallcharakter noch bis zu 0,001% erfassen, d. h. praktisch noch Mengen von etwa einem Mikrogramm. — Bei der *Ermittlung einer Brandursache* kann die Kenntnis des Flammpunktes eines aus Brandschutt durch einfache Wasserdampfdestillation gewonnenen flüssigen Brennstoffs von Bedeutung sein. Vom Verf. ist ein kleines Gefäß von etwa 6 mm Durchmesser und 8 mm Höhe entwickelt worden, in dem man den Flammpunkt von etwa 2 Tropfen des Untersuchungsmaterials, z. B. eines Petroleums, nach dem Anheizen auf einem Mikroschmelzpunktsbestimmungsapparat bestimmen kann. Die Zündung erfolgt elektrisch mit Hilfe eines Induktoriums. Bei vergleichenden Untersuchungen in einem amtlichen Petroleumprüfer nach Abel-Pensky erhielt man übereinstimmende Ergebnisse. — Bei der *Beurteilung von Schußverletzungen* leisten mikroskopische, mikrochemische und spektralanalytische Untersuchungen oftmals einen erheblichen Beitrag, vor allem bei der Identifizierung von unverbrannten Pulverteilchen und von Verbrennungsrückständen des Pulvers, sowie bei der Ermittlung von Metallen, die aus Geschoß, Treibladung und Zündsatz stammen können, z. B. Blei, Quecksilber, Antimon, Zinn und gelegentlich auch Barium. — Der von J. T. Walker[2] angegebene Test zur *Feststellung eines Nahschusses* wurde vom Verf. überprüft und seine Reproduzierbarkeit festgestellt. *Ausführung.* Ausfixiertes gewöhnliches, glänzendes Photopapier legt man 10 min in eine 0,5%ige Sulfanilsäurelösung und nach dem Trocknen in eine 0,5%ige α-Naphthylaminlösung. Danach härtet man das imprägnierte Papier mit Methanol. Zur Prüfung legt man die schußverdächtigen Kleidungsstücke bzw. Hautteile auf das präparierte Photopapier, bedeckt mit einem mit 10%iger Essigsäure befeuchteten Tuch und preßt die Schichten 10 min mit einem heißen Plätteisen, dessen Temperatur 150° C nicht übersteigen darf. Sind im Probestückchen Nitrite als Bestandteile der Verbrennungsprodukte einer Treibladung vorhanden, so entstehen auf dem Papier infolge Diazotierung und Kupplung intensiv rot gefärbte Farbflecke. — Die *Sichtbarmachung von Fingerabdrücken* nach der Methode von S. Odén und B. v. Hofsten[3] beruht auf dem Nachweis der in Schweißabsonderungen enthaltenen geringen Spuren von Aminosäuren mit Hilfe der Ninhydrinreaktion. Auch diese Methode ist vom Verf. überprüft worden und zwar mit nachweislich mehrere Jahre alten und in der Zwischenzeit nicht benutzten Papieren. Man erhält gute reproduzierbare Ergebnisse unter der Voraussetzung, daß das als Lösungsmittel für Ninhydrin verwendete Aceton absolut wasserfrei ist. Nach dem Baden der Papiere in Ninhydrinlösung trocknet man mehrere Minuten im Trockenschrank bei 80° C. — Einen erheblichen Anteil haben mikrochemische Untersuchungen bei der *Aufklärung von Fälschungen* der verschiedensten Art, wie bei Legierungen, Farben, Kunstgegenständen, Gemälden

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 226—236. Inst. gerichtl. Med., Univ. Wien.
[2] J. Crim. Law Criminology **31**, 497 (1940).
[3] Nature (London) **173**, 449 (1954).

usw. Ebenso sind mikrochemische und spektrochemische Untersuchungen von Materialspuren, wie sie bei *Verkehrsunfällen* immer entstehen oder hinterlassen werden (Reste von Farbanstrichen, Schmierölen und Schmierfetten usw.), für eine Aufklärung von großer Wichtigkeit. — Abschließend geht der Verf. noch auf das Gebiet der toxikologischen Analyse ein und berichtet kurz über den Nachweis und die Identifizierung von *Schlafmitteln der Barbitursäuregruppe*. Nach der üblichen Isolierung mit weinsaurem Alkohol erfolgt die Identifizierung der Barbitursäureverbindungen durch die Bestimmung des Schmelzpunktes nach der Mikromethode von KOFLER und durch mikroskopische Untersuchung der Kristallstruktur; als Beispiele sind *Luminal*, *Veronal* und *Phanodorm* angeführt. B. SCHÜHLEIN

Einen zusammenfassenden Bericht über die Anwendung mikrochemischer Methoden in der forensischen Chemie gibt auch L. L. VAGNINA[1]. Zum Nachweis von *Blutfarbstoff* benutzt man mikroskopisch-chemische Methoden, die auf der Überführung von Hämoglobin in bestimmte kristallinische Formen beruhen, wie die Bildung TEICHMANNscher Häminkristalle bzw. die Darstellung von Hämochromogenkristallen. Durch einen Mikrofällungstest[2] kann der Nachweis geführt werden, ob es sich beispielsweise bei einem Blutfleck um menschliches Blut handelt oder nicht. Mit diesem Verfahren sollen bei einer Verdünnung von 1:20000 noch gute Ergebnisse zu erzielen sein. — Bei der Untersuchung von *Farbspuren* führt die Bestimmung der den Kunstharz- und Nitrocelluloselacken vielfach zugesetzten Metalle, wie z. B. fein verteiltes Aluminium, oft zum Ziel. — Die Untersuchung von *Haaren* unter gefiltertem UV-Licht kann den Nachweis etwa vorhandener Haarfärbemittel, wie Phenylendiamine, Amino- und Diaminophenole, p-Aminodiphenylamin u. a., erbringen. Mit Hilfe mikrochemischer Methoden lassen sich *Haare*, *Fasern* verschiedener Art, *Cellulose* und *Cellulosederivate* voneinander unterscheiden und bestimmen. Neben der bekannten Kupferoxydammoniak-Reaktion führt der Verf. für den Nachweis von Baumwolle die Reaktion mit Trimethylbenzylammoniumhydroxyd[3] an. — Auf dem Gebiet der *Narcotica* spielt der Nachweis von Fälschungen eine wichtige Rolle. — Liegen *Glasproben* zur Untersuchung vor, so können selbst bei geringen Probemengen Bestimmungen der physikalischen Konstanten, wie z. B. der Dichte und des Brechungsexponenten Aufschluß geben. — Bei *Bodenproben* führt man vergleichende mikroskopische und spektrographische Untersuchungen und ferner Dichtebestimmungen durch. — Die Prüfung von *Dokumenten* gehört gleichfalls in das Aufgabengebiet der forensischen Chemie, so z. B. die Untersuchung des Papiermaterials, die Identifizierung und Altersbestimmung der verwendeten Tinten und der Nachweis sogenannter Geheimtinten.

B. SCHÜHLEIN

Einen chromometrischen Kohlenoxydnachweis als Schnellmethode zur Verwendung in der Gerichtsmedizin beschreibt V. SACHS[4]. Danach wird z. B. eine auf Kohlenoxyd zu prüfende Blutprobe von 0,25—4 ml in den in Abb. 1 angegebenen Perlonbeutel gegeben, unter Luftabschluß mit Kaliumcyanoferrat(III) und Milchsäure aus der Bürette versetzt und zur Freisetzung des Kohlenoxyds kräftig geschüttelt. Schließlich wird der Beutel durch das Handgebläse mit Luft gefüllt. Das erhaltene kohlenoxydhaltige Luftgemisch wird dann mittels Balgsaugpumpe durch

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 221—225. 27th MP Crime Lab., US Army, Frankfurt a. M.

[2] SMITH, S., and I. GLAISTER: Recent Advances in Forensic Medicine. London: Churchill. 1939. p. 120.

[3] Matthew's, Textile Fibers. 5th Ed., edited by H. R. MAUERSBERGER. New York: Wiley. 1947. p. 223.

[4] Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **45**, 68—71 (1956). Univ. Kiel.

das Prüfröhrchen (Dräger-Röhrchen) gesogen. Aus der Röhrchenanzeige in Vol.-%, der Ausdehnung der Grünfärbung und der durchgesogenen Luftmenge wird der absolute Kohlenoxydgehalt ermittelt. Der günstigste Anzeigebereich liegt bei 0,001—0,005 Vol.-%, die Blutmenge wird daher im Anschluß an eine Probeanalyse von 1 ml zur genauen Bestimmung entsprechend bemessen. Der relative mittlere Fehler liegt bei 30 Einzeluntersuchungen bei $\pm$ 10% und schwankt mit dem CO-Gehalt von $\pm$ 14 bis $\pm$ 6%. Diese Fehlerbreiten stehen in guter Übereinstimmung mit der Methode von SCHWERD. K. CRUSE

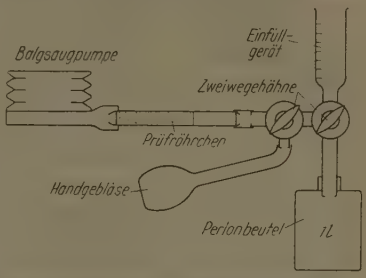


Abb. 1. Schematische Darstellung der Apparatur zum CO-Nachweis nach SACHS

Über den toxikologischen Nachweis einiger neuerer Arzneimittel der Barbitursäuregruppe und barbitursäureähnlichen Verbindungen berichtet J. BÄUMLER[1]. Die vom Verfasser näher untersuchten Präparat *Amytal*, *Doriden*, *Medomin*, *Noludar*, *Persedon*, *Seconal* und *Dormac* sind nicht wasserdampfflüchtig und in saurem Milieu sehr leicht in Alkohol und Äther löslich. Daher eignet sich zur *Isolierung* dieser Verbindungen aus *Organmaterial* das STAS-OTTO-Verfahren oder gegebenenfalls auch die Trichloressigsäuremethode nach G. FLORENCE[2]. Liegt *Harn* zur Untersuchung vor, so schüttelt man diesen nach dem Ansäuern direkt mit Äther aus, wobei allerdings zu beachten ist, daß nicht alle Barbitursäureverbindungen unverändert vom Organismus abgeschieden werden. — Zur *Identifizierung* der isolierten Substanz dienen einmal die Bestimmung des Schmelzpunktes und Mischschmelzpunktes nach einem der bekannten Mikroverfahren und ferner die Reaktion nach J. J. L. ZWIKKER[3] auf Barbitursäurederivate, der Nachweis von Phenylgruppen nach der von J. GROSSFELD[4] modifizierten Methode und der Nachweis von Seitenketten mit Doppelbindungen. *Reaktion nach* ZWIKKER: In einem kleinen Reagensglas löst man wenige Kristalle der zu untersuchenden Substanz in 1 ml Methylalkohol, fügt ein Körnchen Kobalt(II)-nitrat und 2—3 Tropfen einer filtrierten Lösung von Bariumoxyd in Methylalkohol hinzu. Bei Gegenwart von Barbitursäuren färbt sich die Lösung für längere Zeit rotviolett bis blau. Diese Reaktion wird jedoch auch von *Persedon* und *Doriden*, die keine Barbitursäurederivate darstellen, gegeben. *Nachweis von Phenylgruppen:* 1—2 mg der zu prüfenden Substanz erhitzt man mit wenigen Körnchen Kaliumnitrat und 1 ml konz. Schwefelsäure in einem Reagensglas kurze Zeit über freier Flamme. Danach kühlt man ab, verdünnt mit Wasser und fügt Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion hinzu. Jetzt versetzt man mit 1 ml einer 2%igen Hydroxylaminchlorhydratlösung und erhitzt das Reaktionsgemisch 10 min in einem siedenden Wasserbad. Bei Gegenwart von Phenylgruppen zeigt sich nach weiteren 10 min ein stark rotvioletter Farbton. Für den *Nachweis von Seitenketten mit Doppelbindungen* versetzt man einige Körnchen der Substanz mit 1 ml dest. Wasser und einem Tropfen verdünnter Natronlauge. Zur klaren Lösung gibt man 1 ml einer schwach violett gefärbten Kaliumpermanganatlösung

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **46**, 431—441 (1955). Kantonales Lab. Basel-Stadt (Schweiz).

[2] Bull. Soc. chim. France **41**, 1097, 1242 (1927).

[3] Pharmac. Weekbl. **68**, 975 (1930).

[4] Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **30**, 271 (1915); vgl. diese Z. **55**, 295 (1916).

Sind Doppelverbindungen vorhanden, so tritt augenblicklich Grünfärbung auf. — Die Schmelzpunkte und charakteristischen Nachweisreaktionen der vorerwähnten Verbindungen sind in der folgenden Übersicht tabellarisch zusammengestellt.

Verbindung	Schmelzpunkt (Kristallform)	Reakt. nach ZWIKKER	Reakt. auf Phenylgruppen	Reakt. auf Seitenketten mit Doppelbindungen
5-Äthyl-5-isoamyl-barbitursäure (Amytal)	157—159° C (Rosetten, subl. in Nadeln)	positiv tief blau, längere Zeit beständig		
α-Phenyl-α-äthyl-glutarsäureimid (Doriden)	84—86° C (Blättchen oder Prismen)	positiv blauviolett, verschwindet nach kurzer Zeit	positiv stark violett	
5-n-Butyl-5-allyl-barbitursäure (Calciumsalz dieser Verb. ist Dormac)	127—128° C (Nadeln)	positiv		positiv
5-Äthyl-5-cycloheptenyl-barbitursäure (Medomin)	170—171° C	positiv intensiv blau, Färbung beständig		positiv
3,3-Diäthyl-2,4-dioxo-5-methyl-piperidin (Noludar)	74° C (Prismen)	negativ		
3,3-Diäthyl-2,4-dioxo-tetrahydropyridin (Persedon)	95—97° C (Tafeln oder Prismen)	positiv intensiv violett, längere Zeit beständig		
5-Allyl-5-propylmethyl-carbinyl-barbitursäure (Seconal)	81—83° C (plattenförmige Kristalle)	positiv schwach violett		positiv

Die Originalarbeit enthält am Schluß Tabellen, in denen zur Erleichterung des toxikologischen Nachweises zahlreiche neue und alte Hypnotica und Sedativa nach ihren Eigenschaften geordnet aufgeführt sind. B. SCHÜHLEIN

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Die photometrische Bestimmung des Eisens als Tributylammonium-hexarhodano-ferrat(III)

Von

MAX ZIEGLER, OSKAR GLEMSER und NORBERT PETRI

Mit 14 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. Juli 1956)

Die in zahlreichen photometrischen Bestimmungsverfahren angewandte Farbreaktion von Eisen(III)-Ionen mit Alkalirhodaniden ist, wie bekannt, mancherlei Fehlermöglichkeiten unterworfen. Die Probelösung muß, wie VAN URK[8] zeigte, deutlich sauer sein. Die Farbintensität ist aber von der Acidität der Lösung abhängig. Auch Alkalimetallsalze und die Art der Säure beeinflussen die Färbung. GINSBERG[4] konnte zeigen, daß die Verwendung von Salzsäure gegenüber Schwefelsäure Vorteile aufweist.

Durch die Anwesenheit von Cu^{2+}- oder Co^{2+}-Ionen wird die Bestimmung in wäßriger Lösung beträchtlich gestört. Deshalb kann das Verfahren nur bei Abwesenheit dieser Ionen durchgeführt werden. Außerdem weichen die ermittelten Werte oft stark vom Sollwert ab. Die Bestimmung von Eisen z. B. in Reinmagnesium zeigt in der Arbeitsvorschrift in GINSBERG: „Leichtmetall-Analyse[3]" eine beträchtliche Fehlerbreite. Die Farbkonstanz bleibt nur 15 min lang erhalten, obgleich H_2O_2 zur Erhöhung der Farbstabilität zugefügt wird. Die Störungen der Farbreaktion durch Cu^{2+}-Ionen macht deren Entfernung auf elektrolytischem Wege notwendig, wie z. B. aus den Vorschriften der American Society for Testing Materials[1] zu ersehen ist. Eine Vorschrift der genannten Stelle[2] für die Untersuchung von Zink sieht eine Aufstellung der Eichkurve bei Gegenwart von Zink vor, da Zn^{2+}-Ionen die Farbintensität verringern.

Das Ausschütteln des farbigen Reaktionsproduktes mit Äther bringt erst nach 1 Std die notwendige Farbkonstanz. Die leichte Flüchtigkeit des Äthers schließt zudem Fehlerquellen ein. Das gleiche gilt für die Verwendung von SO_2-gesättigtem Äther nach STEINHÄUSER u. GINSBERG[7]; man muß hier 4 mal extrahieren, um die Messung quantitativ zu gestalten.

Diese und andere, aus den weiteren Darlegungen hervorgehende Gesichtspunkte gaben Veranlassung, die kürzlich beschriebene Nachweisreaktion von Fe^{3+}-Ionen als Tributylammonium-Eisen(III)rhodanid[9] zur quantitativen Messung heranzuziehen, wobei sich eine Reihe von Vorteilen gegenüber den bisherigen Bestimmungsverfahren ergab.

Darstellung von Tributylammonium-hexarhodano-ferrat(III)

Eine wäßrige salzsaure $FeCl_3$-Lösung wird mit Natriumacetat-Eisessigpuffer auf den p_H-Wert 3,4 eingestellt und mit einer mehr als 6fach molaren Menge SCN^- (als NH_4SCN) versetzt. Hierzu fügt man aus Tri-n-butylamin und Eisessig bereitetes Tributylammoniumacetat in mehr als der 3fach molaren Menge. Bei kräftigem Durchschütteln scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab (eine ölig-flüssige Abscheidung kristallisiert schnell), der nach dem Absaugen erst mit warmem und dann mit kaltem Wasser gewaschen wird. Hiernach wäscht man mit wenig Äther. Die Reinheit des so erhaltenen Produkts hängt von der des Tributylamins ab. Der Niederschlag kann aus Eisessig bei 60°C umkristallisiert werden.

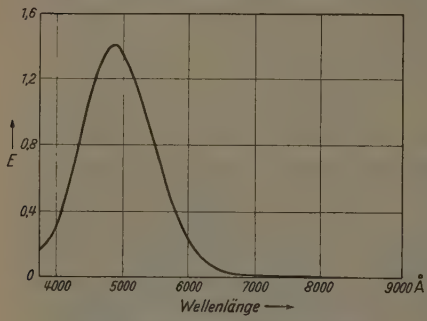


Abb. 1. Absorptions-Spektrum des festen $[HN(C_4H_9)_3]_3[Fe(SCN)_6]$

Eigenschaften. Die Verbindung bildet sehr dunkle, fast schwarze Kristalle (meist Oktaeder) mit grünem Flächenreflex. Da die Verbindung optisch sehr dicht ist, wurde zur Messung ihres Absorptionsspektrums eine geringe Menge mit Kaliumbromid verrieben und zu einer Lamelle gepreßt. Abb. 1 gibt das gegen KBr gemessene Spektrum wieder. Das Extinktionsmaximum liegt bei 485 mμ, der Schmelzpunkt bei 94°C. Die Kristalle sind leicht löslich in Methanol, Äthylenchlorid, Chloroform, Nitrobenzol, Ketonen und Äthylacetat. Weniger leicht löslich ist die Verbindung in Amylalkohol, Äther, Amylacetat, Eisessig und Anisol; praktisch unlöslich ist sie in Wasser, Benzol, Xylol, Petroläther sowie Trichloräthylen. Petroläther kann mit Vorteil zum Waschen eines unreinen Produkts benutzt werden.

Für das UR-Spektrum der festen Verbindung in Kaliumbromid sind vermutlich die Absorptionen bei 3,35—3,65 μ der CH_3- bzw. CH_2-Gruppe sowie NH-Gruppe, bei 4,8 und 4,9 μ der NC-Gruppe, bei 6,75 und 7,05 μ der H-Deformationsschwingung und bei 7,25 μ der CS-Gruppe zuzurechnen (vgl. Abb. 2).

Analyse von Tri-n-Butylammonium-hexarhodano-ferrat(III)

Rhodanid-Bestimmung. 0,2—1 g der exsiccator-trockenen Verbindung werden in 20 ml Methanol gelöst und mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. Dann wird das 1,5fache der zur Fällung nötigen Menge an $AgNO_3$-Lösung unter Umrühren zugetropft. Der AgSCN-Niederschlag fällt nicht sofort, sondern erst nach einigen Sekunden. Man setzt 10 ml konz. Salpetersäure hinzu. Dann rührt man gut durch, läßt einige Stunden stehen und filtriert. Die Trocknungstemperatur beträgt 105—110°C. Die so erhaltenen Analysenresultate sind aus der Tab. 1 (S. 84) zu ersehen.

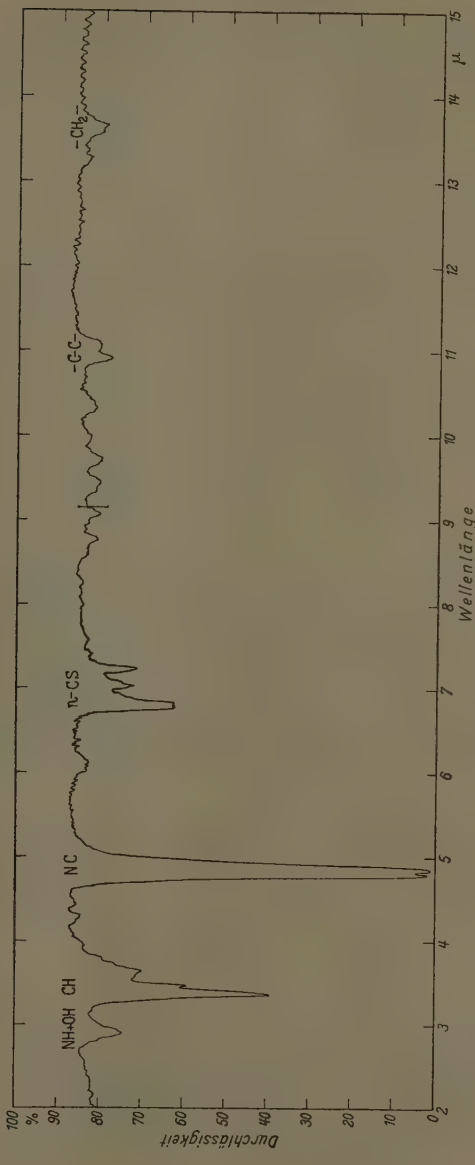


Abb. 2. UR-Spektrum des festen $[HN(C_4H_9)_3]_3[Fe(SCN)_6]$

Tabelle 1

Einwaage g	AgSCN g	SCN gefunden g	SCN berechnet g	Differenz in %
0,5065	0,5243	0,1834	0,1832	+ 0,1
0,5187	0,5383	0,1884	0,1876	+ 0,4
1,1169	1,1567	0,4048	0,4040	+ 0,2
0,2988	0,3095	0,1083	0,1081	+ 0,2
0,2893	0,2992	0,1047	0,1047	± 0

Eisen-Bestimmung. Die Verbindung wird mit konz. Salpetersäure übergossen, wobei nach kurzer Zeit eine heftige Stickoxydentwicklung einsetzt; man führt die Reaktion unter Erwärmen zu Ende. Dann wird das Eisen mit Ammoniak gefällt und als Fe_2O_3 ausgewogen. In Tab. 2 findet man das Ergebnis der Analysen.

Tabelle 2

Einwaage g	Fe_2O_3-Auswaage g	Fe gefunden g	Fe berechnet g	Differenz in %
1,3462	0,1120	0,0783	0,0780	+ 0,4
1,4005	0,1167	0,0816	0,0812	+ 0,5
1,3581	0,1133	0,0792	0,0787	+ 0,6
1,6716	0,1393	0,0975	0,0971	+ 0,4

Tributylamin-Bestimmung. Sie kann im Filtrat der Rhodanidfällung oder in einer gesonderten Einwaage vorgenommen werden. Die methanolische Lösung, die etwa 20 ml konz. Salpetersäure enthält, wird mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt, auf 60—70° C erhitzt und unter Rühren mit heißer wäßriger Phosphormolybdänsäure-Lösung in mindestens 1,5fachem Überschuß versetzt. Es fällt dabei das schwerlösliche $[NHR_3]_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, wie die Analysendaten zeigen. Man läßt den Niederschlag 3—4 Std stehen, filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht mit Wasser und trocknet 2 Std bei maximal 110° C. Für die Berechnung des Tributylamins wird der Faktor 0,2344 benutzt. Die Tab. 3 gibt die ermittelten Werte wieder.

Tabelle 3

Einwaage g	Auswaage $(NHR_3)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ g	gefunden NHR_3 g	berechnet NHR_3 g	Differenz in%
0,3153	0,7722	0,1810	0,1830	— 1,1
0,2971	0,7286	0,1708	0,1724	— 0,9
0,3083	0,7549	0,1769	0,1789	— 1,1
0,2893	0,7103	0,1665	0,1679	— 0,8

Die gefundenen Werte weisen also auf die Zusammensetzung $[NH(C_4H_9)_3]_3[Fe(SCN)_6]$ der Fällung hin. Es ist bemerkenswert, daß das Tributylammoniumsalz im Gegensatz zu den analogen Alkalimetallsalzen ohne Wassergehalt kristallisiert. Die Verbindung ist auch ohne Umkristallisation praktisch formelrein.

Der Einfluß der Eigenschaften der Probelösung auf die Extrahierbarkeit des Eisens

Die Extraktion des Tributylammonium-hexarhodano-ferrats(III) gelingt mit Amylacetat in saurer Lösung, jedoch besteht eine Abhängigkeit der Farbintensität des extrahierten Rhodanids vom p_H-Wert. Zur Ermittlung dieses Effekts wird wie folgt gearbeitet:

25—30 ml Probelösung, die 10,0 μg Fe enthalten, werden mit 4 ml 50%iger Lösung von Ammoniumrhodanid und Salzsäure oder Pufferlösung zur Einstellung der gewünschten Acidität sowie mit 0,5 ml Tri-n-butylammoniumacetat in einem kleinen Schütteltrichter (50 ml Inhalt) mit kurzem Abflußrohr vermischt. Dann schüttelt man mit 4 ml Amylacetat (chemisch rein, Riedel-de Haën*) gut durch, und trennt nach erfolgter Klärung den Ester möglichst vollständig ab. Etwa 1 ml Ester dient zum Spülen des Trichters und zum Auffüllen auf das Volumen 5 ml. Gemessen wird bei 480 mμ und einer Schichtlänge von 10 mm.

Das Reagens *Tributylammoniumacetat* wird aus Eisessig p.a. durch Neutralisieren mit einem geringen Überschuß von Tri-n-butylamin bereitet, so daß nach tüchtigem Durchschütteln eine obere dünne Tributylaminschicht erhalten bleibt. Das benutzte Tributylamin** wird durch Destillation im Vakuum gereinigt und mit wenig konz. Ammoniumrhodanidlösung geschüttelt. Eine sich bildende Rotfärbung wird durch Umschütteln mit Aktivkohle und anschließendes Filtrieren entfernt.

Die Abhängigkeit der Färbung vom p_H-Wert

Nach der oben angegebenen Arbeitsweise wurden zahlreiche Probelösungen mit 10 μg Fe-Gehalt mit Acetat-Essigsäurepuffern im p_H-Bereich 3,4—5,2 eingestellt. Die p_H-Werte oberhalb von 5,2 wurden unter Mitverwendung von Natronlauge erhalten. Zur Bereitung stärker saurer Probelösungen als $p_H = 3{,}4$ wurde statt Acetatpuffer verdünnte Salzsäure benutzt, wobei das Alkalirhodanid eine gewisse Pufferwirkung entfaltet. Die erzielten Extinktionswerte sind in Abb. 3 (S. 86) wiedergegeben. Es ist zu ersehen, daß die Extinktion im Bereich $p_H = 0{,}5$—4,3 praktisch konstant bleibt. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der gemessenen Extinktionen von höheren Salzsäurekonzentrationen. 1,2 ml konz. Salzsäure verursacht nur eine geringe Abweichung von der maximalen Extinktion, während eine noch höhere Konzentration eine Verringerung der Extinktion mit sich bringt. Alle Extinktionswerte dieser beiden Kurven wurden bei 480 mμ mit dem Unicam-Spektrophotometer-SP 600 gemessen. Diese Wellenlänge entspricht dem Maximum der Extinktionskurve einer im p_H-Bereich 0,5—4,3 vorgenommenen Ausschüttelung. Wie Abb. 5 zeigt, liefern 10 μg ebenso wie 15 μg Fe-Kurven mit den Maxima von 480 mμ (Kurven I und II). Die oben beschriebene Verbindung $[HN(C_4H_9)_3]_3[Fe(SCN)_6]$ ist in Amylacetat jedoch unter der

* Produkte anderer Herkunft enthalten meist störende Verunreinigungen.
** Lieferbar von der Fa. Dr. Th. Schuchardt, München.

Ausbildung einer Färbung löslich, deren Extinktionsmaximum bei 515 mμ liegt (Kurve III in Abb. 5), sie erscheint dem Auge gegenüber deutlich violettstichig. Daraus ist ersichtlich, daß mit dem Lösungsvorgang noch andere Umsetzungen Hand in Hand gehen*.

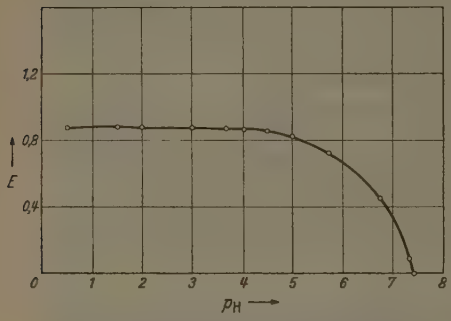


Abb. 3. p_H-Extinktionskurve für die Extraktion des Eisens

Da aus sauren Probelösungen durch Amylacetat ebenfalls Tributylammoniumacetat bzw. durch den Alkalirhodanidüberschuß gebildetes Tributylammoniumrhodanid extrahierbar sind, wie es der Versuch ergab, war es notwendig, den Einfluß der vorhandenen Tributylammoniumacetat- bzw. Alkalirhodanid-Menge auf die Farbintensität zu untersuchen. Die erstgenannte Abhängigkeit ist in Abb. 6 wiedergegeben. Es wurden jeweils 30 ml Probelösung, die 10 μg Fe enthielten, bei schwach salzsaurer Reaktion mit 4 ml 50%iger Lösung von NH_4SCN und mit verschiedenen Mengen von Tributylammoniumacetat (Bereitung siehe oben) vermischt und, wie bereits oben beschrieben, mit Amylacetat extrahiert.

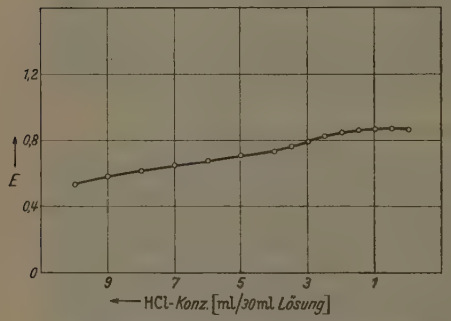


Abb. 4. Verlauf der Extinktion bei hoher Acidität

Es ist aus der Kurve zu ersehen, daß bei Abwesenheit von Tributylammoniumsalz nur ein Bruchteil des Eisens extrahiert wird, während 0,4 ml des Acetats ausreichend sind, um die Ausschüttelung quantitativ zu gestalten.

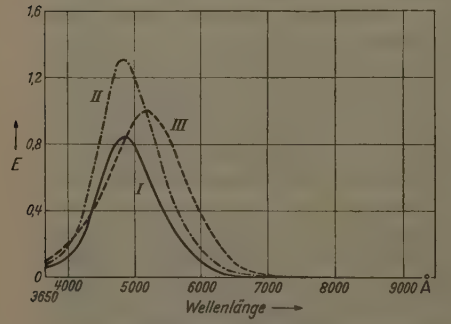


Abb. 5. Absorptions-Spektren von Tributylammonium-Eisen(III)-rhodanid-Lösungen

* Hierüber wird später berichtet werden.

Die Abb. 7 gibt die Abhängigkeit der Extrahierbarkeit von der Ammoniumrhodanidmenge wieder. Bei 1,5 g NH_4SCN/10 μg Fe in 30 ml Wasser ist die Konstanz praktisch erreicht.

Aus den Kurven der Abb. 6 und 7 ist zu ersehen, daß die bei der Aufstellung der p_H-Extinktionskurve benutzten Reagensmengen ausreichend groß sind. Daher wurden nach dieser Arbeitsweise, ausgehend von salzsauren $FeCl_3$-Standardlösungen, unter Benutzung einer Acetatpufferlösung für $p_H = 3{,}4$ die folgenden Eichkurven aufgestellt*. Die Abb. 8 gibt die Eichkurve für das lichtelektrische Kompensationsphotometer der Fa. E. Leitz, Wetzlar, wieder. Das Volumen der nichtwäßrigen Phase betrug 5 ml, die Schichtdicke 10 mm; es wurde mit dem Lichtfilter 495 gearbeitet.

Abb. 9 (S. 88) zeigt die Eichkurve für das Unicam-Spektralphotometer für die Wellenlänge 480 mμ unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen. Bei Verwendung streng monochromatischen Lichtes ist also die Eichkurve nur

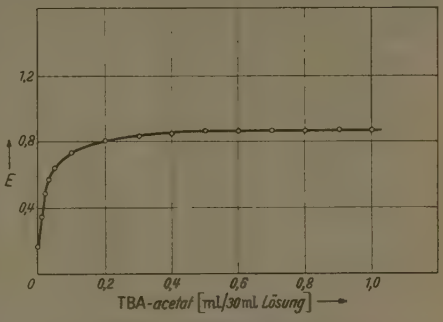


Abb. 6. Einfluß des Tributylammoniumacetats auf die Extraktion

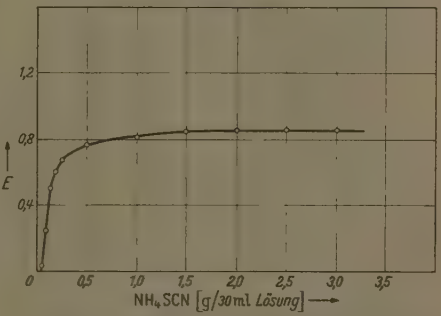


Abb. 7. Einfluß des Ammoniumrhodanids auf die Extraktion

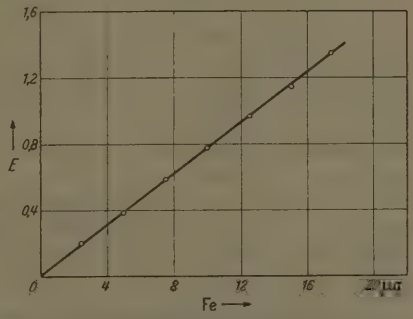


Abb. 8. Eichkurve für das „Leitz"-Kompensations-Photometer

* Es genügt wegen des großen Spielraums der brauchbaren Acidität eine p_H-Einstellung mit Natriumacetat p.a., wenn man von stärker sauren Lösungen ausgeht.

wenig steiler, und das Lambert-Beersche Gesetz ist weitgehend erfüllt. Das gilt auch für die Eichkurve im Mikro-Bereich 0,1—1,5 μg Fe/15 ml wäßriger Lösung (Abb. 10). Es wurde mit einer verschließbaren Küvette von 2 ml Inhalt, 50 mm Schichtlänge und dem *Kompensationsphotometer der Fa. Leitz, Wetzlar*, gearbeitet. Als Zusätze kamen in Anwendung:

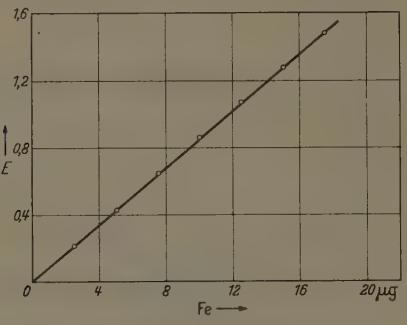


Abb. 9. Eichkurve für ein Spektralphotometer

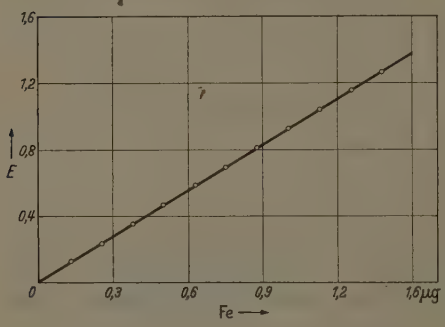


Abb. 10. Eichkurve für den Mikro-Bereich

1 ml Pufferlösung $p_H = 3{,}4$;
2 ml 50%ige KSCN-Lösung;
0,5 ml Tributylammoniumacetat 50%ig.

Das Volumen der nichtwäßrigen Phase wurde auf 2 ml gebracht. Da sich 0,1 μg Fe noch recht genau messen lassen, beträgt die so erreichbare Grenzkonzentration Fe : H_2O = 1 : 150000000.

Die Konstanz der Farbintensität

Von besonderem Interesse ist der zeitliche Verlauf einer Veränderlichkeit der Färbung der Eisen(III)-verbindung.

Es zeigte sich, daß das Alter des benutzten Tributylammoniumacetats von Einfluß ist. Wird ein frisches bzw. nur wenige Tage altes Salz benutzt, so wird eine Zeit-Extinktionskurve wie Kurve I (Abb. 11), gemessen. Die Färbung ist 24 Std lang völlig konstant, sinkt im Verlauf der folgenden 24 Std um etwa 9% (Messung bei 850 mμ), steigt im diffusen Tageslicht an, nimmt über Nacht im Dunklen ab, steigt wieder an, und so fort. Kurve II (Abb. 11) gibt die analogen Extinktionswerte bei Gebrauch eines etwa 2 Wochen alten Tributylammoniumacetats wieder. Der Abfall beginnt nach 2—3 Std, erst langsam und dann schneller. Der Abfall ist stärker als in Kurve I und die Maxima und Minima sind schärfer ausgeprägt.

Kurve III (Abb. 11) zeigt den entsprechenden Extinktionsverlauf für ein 5 Wochen altes Tributylammoniumacetat. Kurve IV gibt die

Verhältnisse für ein 5 Wochen altes Tributylammoniumacetat wieder, wobei zur abgetrennten wäßrigen Phase 2% Diäthylenglykolmonobutyläther zugesetzt werden. Es zeigt sich eine Stabilitätszunahme auf 3—4 Std. Der Einfluß des Tageslichtes auf die Farbintensität ist geringer und ententgegengesetzt, wie in Kurve III. Die Kurve V der Abb. 11 veranschaulicht den Gang der Farbintensität bei der Benutzung eines 4 Wochen alten Tributylammoniumacetats unter völligem Lichtausschluß bei Gebrauch oder Nichtgebrauch von Diäthylenglykolmonobutyläther; der Äther hat also unter diesen Versuchsbedingungen keinen Einfluß auf die Färbung.

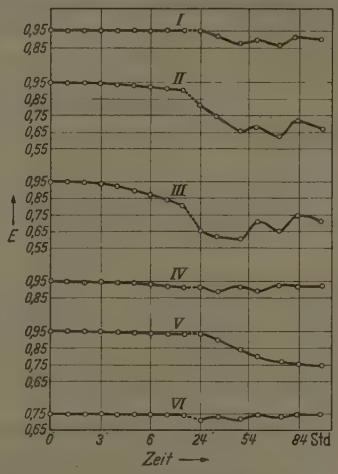


Abb. 11. Einfluß des Tributylammoniumacetats auf die Farbkonstanz

Benutzt man statt Amylacetat zum Extrahieren Amylalkohol p.a., so zeigt sich auch bei 4 Wochen altem Tributylammoniumsalz eine bessere Konstanz der Extinktion. Daher kann bei Vorliegen eines gealterten Reagenses auch vorzugsweise mit dem Alkohol gearbeitet werden. Nach 60 Std wird wieder angenähert die Anfangsextinktion erreicht.

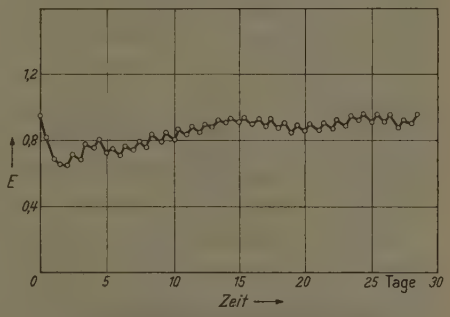


Abb. 12. Einfluß des Lichtes auf die Färbung

Die Schwankungen durch den Lichteinfluß lassen sich über einen längeren Zeitraum hin verfolgen. Die Abb. 12 gibt den Verlauf der Extinktion bei Verwendung von Amylacetat über die Zeit von etwa 1 Monat wieder. Nach etwa 15 Tagen lag das Maximum einer Schönwetterperiode, bei 20 Tagen das einer Schlechtwetterperiode. Es wurde an jedem Tag früh und abends gemessen. Die Lösung befand sich in einer verschlossenen Küvette ohne Luftraum.

Um den Einfluß des Luftsauerstoffs zu untersuchen, wurden verschiedene Ausschüttelungen, die in Meßkolben mit größerem Luftraum aufbewahrt wurden, über den Zeitraum von einem Monat bei angenähert konstanter Tageshelligkeit durchgemessen. Kurve I (Abb. 13) gilt für einen Ansatz mit frischem, und Kurve II für einen Ansatz mit 6 Wochen altem Tributylammoniumacetat, wobei die Ausschüttelungen mit Amylacetat erfolgten. Es zeigt sich, daß die ursprüngliche Extinktion, im Gegensatz zur Kurve der Abb. 12 nicht wieder erreicht wird. Die Kurve III (Abb. 13) zeigt den Gang unter gleichen Bedingungen wie Kurve I und II für die Ausschüttelung mit Amylalkohol. Die Extinktion ist zwischen 5 und 30 Tagen praktisch konstant.

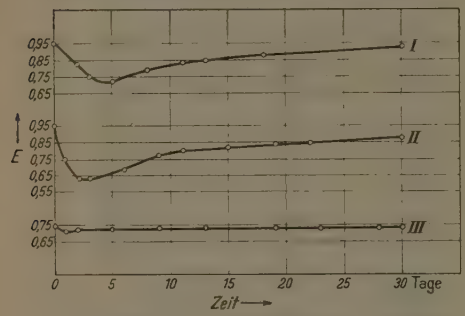


Abb. 13. Einfluß des Luft-Sauerstoffs auf die Färbung

Der Einfluß des Extraktionsmittels auf die Färbung

Wie z. B. aus Kurve III (Abb. 13) zu ersehen ist, ist die Extinktion bei 480 mμ für Amylalkohol bei gleicher Eisenmenge geringer als bei Amylacetat. Das liegt nicht an einer unvollständigen Ausschüttelung, denn durch eine Wiederholung tritt nur eine ganz unbedeutende weitere Färbung des Alkohols auf. Es wurden bei 10 μg Fe für verschiedene Extraktionsmittel folgende Extinktionswerte bei 480 mμ gemessen:

Amylalkohol	0,75
Butylacetat	0,91
Amylacetat	0,95
Hexylacetat	1,00
Octylacetat	1,05

Verschiebungen des Extinktionsmaximums wurden nicht beobachtet.

Aus den verschiedenen obigen Untersuchungen ergibt sich folgende *Allgemeine Arbeitsvorschrift:*

20—30 ml der salzsauren oder schwefelsauren Probelösung werden in einem Schütteltrichter mit kurzem Abflußrohr von etwa 60 ml Inhalt mit 2 ml Pufferlösung $p_H = 3{,}4$ und danach mit 4 ml 50%iger Ammoniumrhodanidlösung vermischt. Man setzt dann 0,5 ml Tributylammoniumacetat sowie einige Milligramme festen Thioharnstoff hinzu* und schüttelt gut durch. Extrahiert wird mit 4 ml Amylacetat (chem. rein/Riedel-de Haën). Weiterer Ester (1 ml) dient zum Nachspülen des Trichters und zum Auffüllen auf 5 ml. Man mißt die Färbung innerhalb von 3 Std bei 480 mμ gegen eine Blindausschüttelung bzw. reines Amylacetat.

* Der Thioharnstoff dient zur Maskierung von Cu^{2+}-Spuren; siehe Abschnitt Kupfer.

Pufferlösung. 50 g Natriumacetat p.a. } mit Wasser auf 1000 ml aufzufüllen.
500 g Eisessig p.a. }

Tributylammoniumacetat. Tri-n-butylamin wird durch Vakuumdestillation gereinigt (im Handel befindliches gelbliches Produkt ist undestilliert nicht verwendbar), mit Aktivkohle geschüttelt und abfiltriert.

Man neutralisiert mit Eisessig p.a. namentlich gegen Ende der Reaktion unter gutem Schütteln mit einem geringen Überschuß von Tributylamin. Von dem sich unten absetzenden Acetat entnimmt man das erforderliche Volumen mit einer Pipette.

Die Spezifität des Verfahrens

Nach der obigen Arbeitsweise ist das Eisen neben Fremd-Ionen, wie folgt, bestimmbar:

Alkali- und Erdalkali-Metalle

Sie stören die Bestimmung nicht, wie aus folgender Tab. 4 zu ersehen ist.

Tabelle 4

Fremdmetall	zugesetzt als	zugesetzte Fe-Menge μg	theoretische Extinktion	gemessene Extinktion
4,0 g Na	Chlorid	2,5	0,21	0,21
4,0 g NH_4	„	2,5	0,21	0,21
1,0 g Mg	„	5,0	0,42	0,42
4,0 g Ca	„	2,5	0,21	0,21
2,0 g Ba	„	2,5	0,21	0,215

Die Extinktionen bei Fe^{3+}-Zusatz wurden gegen die Ausschüttelungen der gleichen Mengen der genannten p. a.-Salze ohne Fe^{3+}-Zusatz gemessen, da alle benutzten Salze gut meßbare Mengen Eisen als Verunreinigung enthalten.

Phosphate

Alkaliphosphate haben nur einen geringen Einfluß auf die Farbintensität der nichtwäßrigen Phase.

0,1 g P als Na_2HPO_4, Eisenzusatz 5 μg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,415.

Hier ist zu bemerken, daß die Rotfärbung in der wäßrigen Phase erst bei Zusatz des Tributylammoniumacetats auftritt*.

Fluoride

Als Natriumfluorid vorliegende F^--Ionen stören die Bestimmung des Eisens nicht bis zu einer F^--Menge von 15 mg:

15 mg Fluor (als Natriumfluorid), Eisenzusatz 2,5 μg Fe, gemessene Extinktion 0,21.

Größere Mengen von Fluorid-Ionen können mittels Aluminiumchloridlösung maskiert werden. Zur Pufferung der freien Säure der Aluminiumchloridlösung wurde festes Natriumacetat benutzt.

* Die Reaktion des Fe^{3+} mit SCN^- wird durch PO_4^{3-}-Ionen maskiert.

Die Prüfung des p_H-Wertes wurde mit „Lyphan-Papier" vorgenommen.

Folgende Werte wurden erzielt:

40 mg F^-, zugesetzte Fe^{3+}-Menge 5 μg Fe + 200 mg Al, Extinktion 0,41
100 mg F^-, „ Fe^{3+}- „ 5 μg Fe + 400 mg Al, „ 0,415
150 mg F^-, „ Fe^{3+}- „ 5 μg Fe + 500 mg Al, „ 0,41

Chrom und Mangan

Als Cr^{3+}- und Mn^{2+}-Ionen vorliegendes Chrom und Mangan beeinflussen erst bei hohen Konzentrationen die Bestimmbarkeit des Eisens ein wenig, wie folgende Messungen zeigen:

1 g Cr^{3+} als $CrCl_2$, Eisenzusatz 2,5 μg Fe, Extinktion 0,205.
1 g Mn^{2+} „ $MnCl_2$, „ 2,5 μg Fe, „ 0,205.

Aluminium

Da alle verfügbaren Aluminiumsalze und auch Reinstaluminium störende Mengen von Eisen enthalten, mußte auch hier, analog wie bei anderen Spezifitätsprüfungen gegen die Blindausschüttelung aus der Al^{3+}-haltigen Lösung kompensiert werden. Es wurde ferner auch die salzsaure Lösung von Aluminium der Reinheit 99,99% nach den dargelegten Verfahren durch Extraktion eisenfrei gemacht und zu Messungen benutzt. Zusätze von Eisen in Al-haltigen Lösungen werden richtig wiedergefunden, wie nachstehender Grenzfall zeigt:

2,5 g Al, Eisenzusatz 2,5 μg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,215. Dies ist das Verhältnis Fe:Al = 1:1000000.

Es läßt sich noch ein Fe-Gehalt in Aluminium von 0,00001% genügend genau messen. Bei großen Aluminiummengen ist zweimalige Extraktion (3 + 2 ml Amylacetat) zu empfehlen.

Nickel und Kobalt

Während geringe Ni^{2+}-Mengen nicht stören (2,5 μg Fe^{3+} sind neben 8,0 mg Nickel gut bestimmbar), verursachen größere Nickel-Mengen eine störende Grünfärbung des Amylacetats. Neben größeren Mengen Nickelsalz kann durch Blindansatz mit eisenfreiem Nickelsalz* gemessen werden, wie folgender Ansatz zeigt:

0,5 g Ni, Eisenzusatz 2,5 mg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,215.

Einfacher ist es, das Ni^{2+}-Ion als Nickel-pyridin-rhodanid $[NiPy_4](SCN)_2$ zu extrahieren und so vom Eisen zu trennen. Da durch die gleiche Operation auch Kobalt und Kupfer abtrennbar sind, gewinnt dies Verfahren an Interesse. Dabei ist es wegen des Pyridingehaltes notwendig, das Eisen mit Sulfosalicylsäure in der Lösung zu halten. Die Sulfosalicylsäure behindert, wie der Versuch ergab, in saurer Lösung die Bildung des

* Über das Diacetyldioxim-Nickel durch Veraschen mit ($HCl + H_2O_2$) bereitet.

Tributylammonium-eisen(III)-rhodanids nicht. Die Eichkurve für Eisen ist bei Gegenwart von Sulfosalicylsäure aufzustellen. (Siehe hierzu den Abschnitt „Kupfer".)

Arbeitsvorschrift. Die nicht zu stark saure Probelösung wird, je nach der vorhandenen Eisenmenge, mit 2—4 ml 15%iger Sulfosalicylsäurelösung und 0,5—1,0 g Natriumacetat p. a. vermischt, dann fügt man 4 ml 50%iger Ammoniumrhodanidlösung und 2 ml Pyridin je 100 mg Ni^{2+}, sowie nach dem Durchmischen 8 ml Chloroform hinzu. Die Hauptmenge des Nickels wird durch einmaliges Ausschütteln abgetrennt. Zu der im Schütteltrichter befindlichen wäßrigen Phase fügt man 4 ml Pufferlösung (oder auch 3 ml Eisessig), 2 ml Ammoniumrhodanidlösung, 0,5 ml Tributylammoniumacetat und extrahiert das Eisen wie üblich. Folgende Werte zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens:

50 mg Ni, Eisenzusatz 5 μg, gefundene Extinktion 0,41
100 mg Ni, „ 5 μg, „ „ 0,405.

Ein Eisengehalt von 0,001% zu Nickelsalz p. a. kann nach diesem Verfahren mit der üblichen photometrischen Genauigkeit bestimmt werden.

Kobalt stört die Eisenbestimmung erst, wenn es in mehr als 2fachem Überschuß anwesend ist. Größere Co^{2+}-Mengen werden als Kobalt-pyridin-rhodanid $[CoPy_4](SCN)_2$ mittels Chloroform extrahiert.

Die Mengen der Zusätze sind:
5 mg Co . . . 1 ml Pyridin . . . 4 ml Chloroform,
10 mg Co . . . 2 ml „ . . . 4 ml „ .
Die Genauigkeit ist aus folgenden Werten zu ersehen:
5 mg Co, Eisenzusatz 5 μg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,41.
10 mg Co, „ 5 μg Fe^{3+}, „ „ 0,41.

Kupfer

Cu^{2+}-Ionen stören die Bestimmung des Eisens. Es ist jedoch möglich, auch größere Mengen dieser Ionen als Kupfer-pyridin-rhodanid $[CuPy_2](SCN)_2$ mit Chloroform durch Ausschütteln abzutrennen. Man verfährt hierzu ganz analog wie bereits im Abschnitt „Kobalt" angegeben. Die erforderlichen Reagensmengen sind aus Tab. 5 zu entnehmen:

Tabelle 5

Cu-Menge mg	15%ige Sulfosalicylsäurelösung ml	50%ige NH_4SCN-Lösung ml	Pyridin Menge ml	Extraktion
1—5	1	4	1	1 mal mit 4 ml $CHCl_3$
10	1	4	2	1 mal mit 4 ml $CHCl_3$
50	1	4	10	1 mal mit 8 und dann mit 4 ml $CHCl_3$

Dabei ist es notwendig, nach der p_H-Einstellung 4 ml 10%iger Thioharnstofflösung zur wäßrigen Phase zuzusetzen. Es bildet sich hierbei nach Rathke[5] bzw. Rosenheim u. Löwenstamm[6] die Komplexverbindung $[Cu(Thioharnstoff)_2]^+ X^-$, die so stabil ist, daß die oben genannten

4 ml 10%iger Thioharnstofflösung zur Reduktion und Bindung von 250 μg Cu^{2+} ausreichen.

Die auf diese Weise erzielbaren Meßwerte sind aus Tab. 6 zu entnehmen:

Tabelle 6

Eisenmenge µg	Cu-Menge mg	Co-Menge mg	Extinktions-Meßwert
5	1	—	0,405
5	5	—	0,41
5	10	—	0,41
5	50	—	0,41
5	10	10	0,41
5	10 + 10 Zn + 50 mg Ni	10	0,405

Wie bereits bei der Bestimmung des Eisens neben Ni^{2+}- und Co^{2+}-Ionen erwähnt, wird durch die Gegenwart von Sulfosalicylsäure die Höhe der Extinktion verändert. Dieser Tatsache kann leicht dadurch begegnet werden, daß man die Eichkurve in Gegenwart der benutzten Menge Sulfosalicylsäure aufstellt.

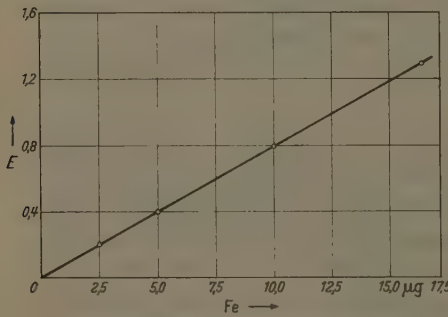


Abb. 14. Eichkurve für das Arbeiten mit Sulfosalicylsäure-Zusatz

Die Abb. 14 gibt die Kurve wieder, die bei der Bestimmung des Eisens neben 1 bis 5 mg Kupfer erhalten wurde.

Geht man in dieser Weise vor, so werden in allen Fällen Eisenwerte gefunden, die sich von den Sollwerten oder gravimetrischen Bestimmungen um weniger als 2% unterscheiden.

Zink

Die Bestimmung des Eisens ist neben Zn^{2+}-Ionen bis zu einer Menge von etwa 25 mg Zn nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift möglich, wie nachstehende Messung zeigt:

25 mg Zn, Eisenzusatz 2,5 μg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,205.

Eine geringe weiße Trübung wird durch Filtrieren des Esters durch ein kleines Wattefilter beseitigt. Wird bei Anwesenheit von 50 mg Zink 0,1 ml Tributylammoniumacetat verwendet, dann erhält man richtige Eisen-Werte. Es sei darauf verwiesen, daß sich auch Zink analog wie

Kupfer oder Kobalt als Zink-pyridin-rhodanid, $[ZnPy_2](SCN)_2$ mit Chloroform extrahieren läßt. Bis zu Mengen von 50 mg Zn sind dazu 4 ml Pyridin und 8 ml Chloroform erforderlich.

Cadmium

Bei der Eisenbestimmung bilden sich bei Gegenwart von Cd^{2+}-Ionen in Wasser schwerlösliche, flüssige Tributylammonium-cadmium-rhodanide aus, die sich, wenn auch langsam, in Amylacetat lösen. Trotzdem findet man richtige Eisenwerte, wenn nicht mehr als 50 mg Cd anwesend sind:

50 mg Cd, Eisenzusatz 2,5 μg Fe, gemessene Extinktion 0,205.
50 mg Cd, „ 5,0 μg Fe, „ „ 0,42.

Ist mehr Cadmium anwesend, so sinkt die Extinktion ab, und es scheidet sich ein Niederschlag aus. Man muß alsdann mit 1 ml Tributylammoniumacetat arbeiten und erhält bei 150 mg Cd richtige Fe-Werte. Es ist etwas weniger Amylacetat zum Ausschütteln zu benutzen, weil das Volumen des Esters beim Extrahieren stärker zunimmt.

Es sei erwähnt, daß sich Cadmium ähnlich wie Kupfer als Cadmium-pyridin-rhodanid extrahieren läßt. Für 50 mg Cd sind dazu 2 ml Pyridin und 8 ml $CHCl_3$ zu verwenden.

Blei

Es treten, namentlich bei Anwesenheit von großen Mengen Blei, weiße Niederschläge auf, wenn Tributylammoniumsalz zugefügt wird. Trübungen der nichtwäßrigen Phase werden von einem kleinen Wattefilter zurückgehalten.

100 mg Pb, Eisenzusatz 5,0 μg Fe, gemessene Extinktion 0,42.
100 mg Pb, „ 2,5 μg Fe, „ „ 0,205.

Zinn

Auch hier treten Niederschläge auf, setzt man jedoch 0,4 ml 40%ige Kaliumnatriumtartratlösung hinzu, so können 2 mg Zinn in Lösung erhalten werden.

200 μg Sn (ohne Maskierung), Eisenzusatz 2,5 μg Fe, gemessene Extinktion 0,21.
2 mg Sn (mit „ „ 2,5 μg Fe, „ „ 0,205.

Antimon

Die auftretende Trübung von basischem Antimonsalz stört nicht, wenn bis zu 5 mg Antimon(III)-Ionen anwesend sind. Die nichtwäßrige Phase ist falls erforderlich zu filtrieren*.

5 mg Sb^{3+}, Eisenzusatz 2,5 μg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,215.

* Die Rotfärbung basischer Salze infolge Adsorption wird näher untersucht.

Wismut

Wismut(III)-Ionen stören bei höheren Konzentrationen durch Gelbfärbung der nichtwäßrigen Phase, doch kann neben 10 mg Bi^{3+} noch gegen einen Blindansatz (ohne Wismutgehalt) gemessen werden:

10 mg Bi^{3+}, Eisenzusatz 2,5 μg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,205.

Bei höheren Bi^{3+}-Gehalten muß gegen eine Ausschüttelung gemessen werden, die die notwendige Menge Wismut enthält:

50 mg Bi^{3+}, Eisenzusatz 2,5 μg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,21.

Molybdän und Wolfram

MoO_4^{2-}- und WO_4^{2-}-Ionen stören durch Gelbfärbungen.

Die nachstehenden Meßwerte gelten als Grenzbedingungen bei der Messung gegen einen Blindansatz nur mit den Reagentien:

10 μg Mo^{6+}, Eisenzusatz 2,5 μg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,21.
25 μg W^{6+}, „ 2,5 μg Fe^{3+}, „ „ 0,21.

Titan

Titan(IV)-mengen bis 1,5 mg beeinflussen die Eisenbestimmung nicht:

1,5 mg Ti, Eisenzusatz, 2,5 μg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,215.

Bis zu 15 mg Titan können mit 0,4 ml 40%iger Kaliumnatriumtartratlösung gebunden werden:

15 mg Ti, Eisenzusatz 5 μg Fe^{3+}, gemessene Extinktion 0,41.

Anwendungen des Verfahrens

Aluminium-Legierungen. Es gelangten u. a. Normalmetallproben der Fa. Dujardin/Düsseldorf zur Untersuchung. Sie wurden in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst (vollständige Oxydation des Fe^{2+}). Von der ausgeschiedenen Kieselsäure braucht nicht abfiltriert zu werden, da ausgeschüttelt wird. Aus dem gleichen Grunde wird auch bei hohem Siliciumgehalt alles von der Kieselsäure adsorbierte Eisen umgesetzt.

Die Ergebnisse gehen aus Tab. 7 hervor:

Tabelle 7

Herkunft der Legierung	Al	Si	Mg	Mn	Cu	Ti	Ni	Fe	Fe gefunden
		%	%	%	%	%	%	%	%
Dujardin/	Hauptbestandteil	0,45	0,49	0,67	3,89	—	—	0,40	0,405
Düsseldorf	„	0,28	1,57	—	4,16	0,013	2,06	0,39	0,39
	„	12,49	—	0,41	0,79	0,12	—	0,47	0,48
V.L.W./Bonn	„	1,09	1,01	0,67	0,025	—	—	0,22	0,22
Hydronalium unbekannter Herkunft. . .	„	0,14	7,50	0,18	0,005	0,01	—	0,28	0,275

Bei Aluminiumlegierungen genügt zumeist eine Einwaage von 2 mg oder man benutzt einen aliquoten Teil der Substanzlösung.

Es wurden ferner *Zinkoxyd* sowie ein Glas untersucht. Ersteres wurde nach den unter Abschnitt „Zink" mitgeteilten Richtlinien analysiert. Das Glas wurde mit $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ aufgeschlossen, die Schmelze dann mit Salzsäure aufgenommen. Die ausgeschiedene Kieselsäure wurde nicht abfiltriert.

Zinkoxyd (Duisburger Kupferhütte)		*Glas* (Spiegelglas A.G.)	
Zn	68,15 %	SiO_2	72,116%
Al_2O_3	1,26 %	Na_2O	9,225%
CaO	4,85 %	CaO	7,957%
MgO	5,15 %	K_2O	5,781%
S	0,3 %	As_2O_3	0,168%
Ni	0,09 %	Sb_2O_3	0,241%
Co	0,020%	TiO_2	0,143%
Fe	0,447%	Fe	3,14 %
gefunden	0,44 % Fe	gefunden	3,13 % Fe

Analyse von Messing

Die Probe wird in Salpetersäure gelöst. Einen Teil der Lösung, der 2 bis 5 mg Einwaage entspricht, puffert man mit Natriumacetat auf den p_H-Wert 3 bis 4, und vermischt mit 1 ml Pyridin sowie 4 ml 50%iger NH_4SCN-Lösung. Man extrahiert mit 4 ml und dann mit 1 ml Chloroform. Hierauf stellt man den p_H-Wert 3,4 mit 4 ml Pufferlösung ein, setzt 2 ml 10%ige Thioharnstofflösung zu und verfährt weiter wie üblich. Es seien zwei Beispiele von Analysenergebnissen mitgeteilt:

Messing		*Sonder-Messing*	
Cu	59,55%	Cu	54,9 %
Pb	2,05%	Al	0,32%
Sn	0,19%	Ni	2,15%
Ni	0,12%	Mn	0,60%
Zn	Rest	Zn	Rest
Fe	0,16%	Fe	0,82%
gefunden	0,16% Fe	gefunden	0,81% Fe

Das Verfahren wurde ferner zur *Wasseruntersuchung* und zur *Analyse biologischen Materials* herangezogen. Die benötigten Wassermengen zur Eisenbestimmung sind geringer als bei der Untersuchung nach anderen Verfahren. Als biologisches Material kam carcinoides Darmgewebe zur Untersuchung, wobei es sich zeigte, daß dieses höhere Eisengehalte aufwies als das angrenzende Darmgewebe.

Zusammenfassung

Es wird über eine photometrische Bestimmungsmethode von Eisen(III)-salz als Tributylammonium-hexarhodano-ferrat(III) berichtet. Die Verbindung $[HN(C_4H_9)_3]_3[Fe(SCN)_6]$ wurde in kristalliner Form dargestellt und in ihren Eigenschaften beschrieben. Das mitgeteilte Verfahren ist geeignet zur Bestimmung von Fe^{3+}-Mengen in den Bereichen 0,1 bis 1,5 μg und 1 bis 20 μg. Die mittels Amylacetat extrahierte Färbung ist über mehrere Stunden stabil und für die praktischen Erfordernisse recht spezifisch. Die gut meßbare Grenzkonzentration liegt bei

Fe : H_2O = 1 : 150000000. Die erreichten Spezifitäten für die Bestimmung von 2 μg Fe sind folgende:

Fe^{3+} : Cr^{3+}	= 1 : 1000000	Fe^{3+} : Sn^{4+}	= 1 : 800
Fe^{3+} : Mn^{2+}	= 1 : 1000000	Fe^{3+} : Sb^{3+}	= 1 : 2000
Fe^{3+} : P (als PO_4^{3-})	= 1 : 20000	Fe^{3+} : Bi^{3+}	= 1 : 4000
Fe^{3+} : Cd^{2+}	= 1 : 40000	Fe^{3+} : Ni^{2+}	= 1 : 3000
Fe^{3+} : Pb^{2+}	= 1 : 20000	Fe^{3+} : Cu^{2+}	= 1 : 25000
Fe^{3+} : Al^{3+}	= 1 : 1000000	Fe^{3+} : Ti^{4+}	= 1 : 25000

Kieselsäure sowie bis 15 mg Fluorid-Ion beeinflussen die Messung nicht, größere Mengen Fluorid sind maskierbar.

Der Firma Ernst Leitz, Wetzlar, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sind wir für Unterstützung sehr zu Dank verbunden.

Literatur

[1] American Society for Testing Materials: Methods for Chemical Analysis of Metals, Philadelphia (1950), S. 221, Ziff. 38. — [2] American Society for Testing Materials: Methods for Chemical Analysis of Metals, S. 426, Fußnote 10. — [3] Ginsberg, H.: Leichtmetallanalyse, Berlin, 3. Aufl. (1955), S. 217. — [4] Ginsberg, H.: Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **16**, 1107 (1937). — [5] Rathke, B.: Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 297 (1884). — [6] Rosenheim, A., u. W. Löwenstamm: Z. anorg. allg. Chem. **34**, 62 (1903). — [7] Steinhäuser, K., u. H. Ginsberg: diese Z. **104**, 385 (1936). — [8] Urk, H. W. van: Chem. Weekbl. **25**, 703 (1928); vgl. diese Z. **82**, 320 (1930). — [9] Ziegler, M., O. Glemser u. N. Petri: diese Z. **153**, 241 (1956).

Prof. Dr. O. Glemser, Göttingen, Hospitalstr. 8—10

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien

Beitrag zur photometrischen Bestimmung von Penicillin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd

Von

T. Gašper, J. Kolšek und M. Perpar

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. August 1956)

Außer dem biologischen Test sind für quantitative Bestimmungen von Penicillin mehrere chemische und physikalische Methoden bekannt. Sheehan u. Mitarb.[26] schlugen die gravimetrische Bestimmungsmethode vor, die später noch weiter ausgearbeitet wurde[2, 19]. Diese Methoden beruhen auf der Reaktion des Penicillins mit verschiedenen Aminen, wobei schwerlösliche Produkte gebildet werden. Ilver[14], Beloff[5], Vogt[28], Marquez[20], Pénau[25], Alicino[1] u. Mitarb. führten Penicillinbestimmungen auf jodometrischem Wege durch. Nach der Methode von Hiscox[12] wird Penicillin mit Kalimcyanoferrat (III) oxydiert und das gebildete Cyanoferrat (II) titrimetrisch mit Cer (IV)-sulfat bestimmt. Diese Methode soll auch zur Bestimmung von Penicillin in Procain-Penicillin geeignet sein. Johnson u. Mitarb.[15]

führen die Oxydation von Penicillin zu Benzoesäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung durch und ermitteln die Benzoesäure UV-spektrophotometrisch. Auf diese Weise kann Penicillin G im Gemisch mit anderen Penicillinen bestimmt werden. Neben den volumetrischen Methoden sind im Schrifttum mehrere colorimetrische Bestimmungsmethoden zu finden. Penicillin liefert mit Cu^{II}-Salzen blau gefärbte Komplexe, die zur colorimetrischen Bestimmung geeignet sind[27, 28]. Besonders zahlreich sind die Versuche, bei welchen zur Farbauslösung Hydroxylamin herangezogen wird, wobei als Reaktionsprodukt eine Hydroxamsäure gebildet wird[6, 7, 9, 11, 20, 21, 30]. Als Reagens bei colorimetrischen Bestimmungen wird auch N-(α-Naphthyl)-äthylendiamin verwendet[3, 13, 14, 24]. Über verschiedene weitere Farbreaktionen des Penicillins, die sich für quantitative Bestimmungen eignen (z. B. Reaktion mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, p-Dimethylaminobenzaldehyd), berichtet Wachsmuth[29]. Penicillin kann auch in Penicillinsäure übergeführt und diese spektrophotometrisch bestimmt werden[27]. Penicillinbestimmungen an Hand der Messung des Absorptionsmaximums im ultraroten Wellenbereich (Penicillin G weist ein Maximum bei 14,33 μ auf) führen Jensen[15] und andere Autoren durch[4, 8]. Einige Autoren bestimmen das Penicillin an Hand der UV-Absorption[10, 17, 18]. Örtenblad[23] gibt eine Methode an, nach welcher Penicillin polarimetrisch bestimmt werden kann. Es fehlt auch nicht an Versuchen, das Penicillin auf polarographischem Wege zu bestimmen[16, 22].

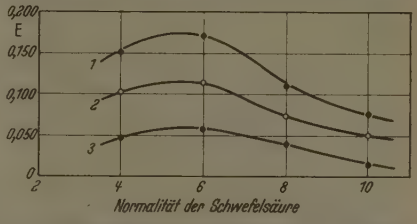


Abb. 1. Abhängigkeit der Farbintensität von der Säurekonzentration bei der Hydrolyse: *1* 0,075 mg Penicillin/ml, *2* 0,050 mg Penicillin/ml, *3* 0,025 mg Penicillin/ml

Da die Angaben über die photometrische Bestimmung das Penicillins mit p-Dimethyleminobenzaldehyd nur sehr spärlich sind[29], gingen wir daran, diese Farbreaktion eingehender zu studieren, um die optimalen Bedingungen für quantitative Arbeit zu finden. Sämtliche Versuche wurden mit Penicillin G durchgeführt.

Zur Farbbildung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd mußte Penicillin zunächst hydrolytisch gespalten werden, da Penicillin selbst mit dem p-Dimethylaminobenzaldehyd nicht reagiert. Zur Ausführung der Hydrolyse benutzten wir zuerst Salzsäure, konnten aber keinen zufriedenstellenden Erfolg erzielen. Bessere Ergebnisse lieferte die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure. Versuche, bei denen die Konzentration der Säure bei der Hydrolyse variiert wird, zeigen, daß beim Erwärmen der Penicillinlösung auf dem Wasserbad mit 6 n Schwefelsäure die größte Farbintensität erreicht wird. Schwächere und stärkere Säure liefern unter den gleichen Bedingungen Lösungen geringerer Farbintensität, was aus der Abb. 1 deutlich hervorgeht. Wie aus einer weiteren Serie der Versuche ersichtlich ist, hat das Beersche Gesetz für den Bereich niedriger Penicillinkonzentrationen seine volle Gültigkeit. Wird bei der Hydrolyse konzentriertere Säure verwendet, so wird zwar eine geringere

Farbintensität erreicht, die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes erstreckt sich aber in diesem Fall über einen größeren Konzentrationsbereich, was in der Abb. 2 veranschaulicht ist.

Weitere Versuche sollten den Einfluß der Erwärmungsdauer auf die Intensität der gebildeten Farbe zeigen. Penicillinlösungen wurden im siedenden Wasserbad erhitzt. Bei Verwendung von 6 n Schwefelsäure erstreckte sich die Dauer der Hydrolyse auf 15—90 min. Die jeweils erhaltenen Eichkurven sind in Abb. 3 dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, daß bei Verlängerung der Hydrolysedauer bis zu 1 Std die Farbintensität der Lösungen zunimmt; bei weiterem Erwärmen wird dagegen eine Abnahme der Farbintensität bemerkbar, die wahrscheinlich auf eine Zersetzung zurückzuführen ist.

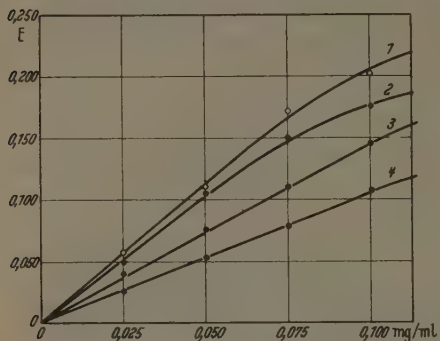


Abb. 2. Eichkurven für Penicillin bei verschiedenen Säurekonzentrationen während der Hydrolyse: *1* 6 n Schwefelsäure, *2* 4 n Schwefelsäure, *3* 8 n Schwefelsäure, *4* 10 n Schwefelsäure

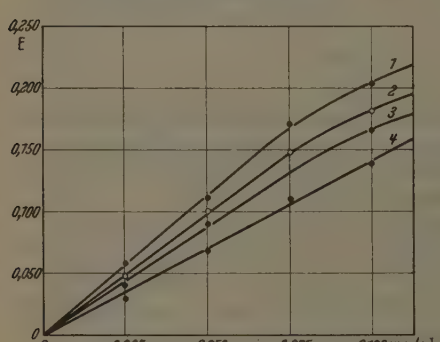


Abb. 3. Abhängigkeit der Farbintensität von der Dauer der Hydrolyse: *1* 60 min, *2* 30 min, *3* 15 min, *4* 90 min

Als Reagens für diese Farbreaktion benutzten wir eine 1%ige Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 2 n Salzsäure. Ein Zusatz von Oxydantien zum Reagens ähnlich wie bei der Alkaloidbestimmung brachte in diesem Fall keinerlei Vorteile. Die hydrolysierte Penicillinlösung nahm nach Zusatz von p-Dimethylaminobenzaldehyd eine orangegelbe Farbe an, die bei Zugabe von Pyridin in Rot umschlug. An Stelle von Pyridin wurden auch andere organische und teilweise auch anorganische Basen verwendet. Die Mehrzahl dieser Basen (Piperidin, Chinolin) lieferte nur trübe und schlecht gefärbte Lösungen, die für colorimetrische Zwecke ungeeignet waren. Pyridin, welches eine intensiv gefärbte Lösung gibt, deren Farbe sehr beständig ist, darf ebenfalls nur in gewissen Mengenverhältnissen der p-Dimethylaminobenzaldehydlösung zugesetzt

werden. Eine optisch klare Farblösung wird nur dann erhalten, wenn die Volumina der p-Dimethylaminobenzaldehydlösung und des zugesetzten Pyridins im Verhältnis 1 : 1 stehen. Wird weniger oder mehr Pyridin zugesetzt, so neigen die Lösungen zum Trübwerden. Es ist ebenfalls von Bedeutung, in welcher Reihenfolge das Reagens und das Pyridin der Lösung zugesetzt werden. Wird Pyridin gleichzeitig mit der p-Dimethylaminobenzaldehydlösung zugegeben, so ist die gemessene Farbintensität eine geringere. Die Farbe bildet sich sofort nach dem Pyridinzusatz. Das Absorptionsmaximum dieser Farbe wurde mit dem Spektralphotometer nach Beckman gemessen; es liegt bei 510 mμ. Die Farbe einer verdünnten Penicillinlösung ist mehrere Tage beständig. Die Eichkurve wurde für den Konzentrationsbereich von 0,025—0,2 mg Penicillin/ml aufgestellt. Die Messungen mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach B. Lange wurden in Küvetten von 1 cm Schichtdicke mit dem Farbfilter VG 9 durchgeführt. Abb. 4 zeigt die erhaltene Eichkurve. Für den Konzentrationsbereich bis etwa 0,08 mg Penicillin/ml ist das Beersche Gesetz voll erfüllt.

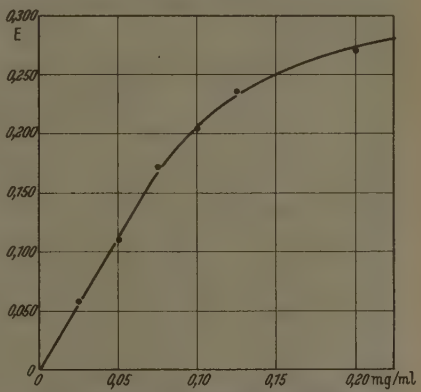


Abb. 4. Eichkurve für Penicillin, Hydrolysendauer: 1 Std mit 6 n Schwefelsäure

Arbeitsvorschrift

In einen eingeschliffenen 50 ml-Rundkolben wägt man etwa 20—50 mg Penicillin ein und gibt soviel 6 n Schwefelsäure zu, daß das Verhältnis der Milligramme der eingewogenen Substanz zu den Millilitern der zugesetzten Säure 10 : 1 beträgt. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler versehen und in dem siedenden Wasserbad 1 Std erhitzt. Die Lösung wird nach einiger Zeit blaßgelb, später nimmt sie eine orangegelbe Farbe an. Nach Beenden der Hydrolyse wird die Lösung auf 25 ml verdünnt. Zur Ausführung der Messung pipettiert man 0,5—3 ml ab, setzt 2 ml 1%ige p-Dimethylaminobenzaldehydlösung in 2 n Salzsäure zu und erwärmt noch weitere 15 min auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen setzt man 2 ml Pyridin zu, schüttelt um und bringt die Lösung in einem Meßkölbchen mit Wasser auf 25 ml. Die erhaltene, optisch klare Farblösung kann sofort zur Messung gebracht werden.

Zusammenfassung

Es wird eine photometrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Penicillin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd beschrieben. Die Farbreaktion ist auf eines der Spaltprodukte zurückzuführen, die sich bei der

saueren Hydrolyse des Penicillins bilden. Die hydrolytische Spaltung wird am besten durch 1stündiges Erwärmen im siedenden Wasserbad mit 6 n Schwefelsäure durchgeführt. Für den Konzentrationsbereich bis zu etwa 0,08 mg Penicillin/ml Lösung hat das Beersche Gesetz seine volle Gültigkeit. 0,01 mg Penicillin/ml kann noch quantitativ erfaßt werden.

Literatur

[1] Alicino, F. J.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 619 (1946); vgl. auch [25]. — [2] Analysts Sub-Committee of the Ministry of Health: Analyst (Lond.) **74**, 79 (1949); vgl. diese Z. **131**, 226 (1950). — [3] Ashley, M. G., and J. F. Lees: J. Pharmacy Pharmacol. **6**, 50 (1954); vgl. diese Z. **142**, 463 (1954). — [4] Barnes, R. B., R. C. Gore, E. F. Williams, S. G. Linsley and E. M. Peterson: Analyt. Chemistry **19**, 620 (1947); vgl. diese Z. **131**, 228 (1950). — [5] Beloff-Chain, A., u. F. D. d'Accadia: Ric. Ist. super. Sanità **16**, 333 (1953); vgl. diese Z. **146**, 233 (1955). — [6] Benitoz, F. G.: An. Inst. Farmac. españ. (Madrid) **2**, 241 (1953); vgl. C. A. **48**, 9627 (1954). — [7] Boxer, G. E., and P. M. Everett: Analyt. Chemistry **21**, 670 (1949); vgl. diese Z. **131**, 228 (1950). — [8] Cropper, F. R., u. A. Hamer: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 169 (1949); vgl. diese Z. **131**, 122 (1950). — [9] Ford, J. H.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 1004 (1947). — [10] Garlock, E. A. jr., and D. C. Grove: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **39**, 398 (1950); vgl. diese Z. **132**, 466 (1952). — [11] Gomez Moreno, M. L.: An. Inst. Farmac. españ. (Madrid) **2**, 205 (1953); vgl. C. A. **48**, 9627 (1954). — [12] Hiscox, D. J.: Analyt. Chemistry **21**, 658 (1949); vgl. diese Z. **131**, 225 (1951). — [13] Hiscox, D. J.: Analyt. Chemistry **22**, 722 (1950); vgl diese Z. **132**, 466 (1951). — [14] Ilver, K., O. J. Johansen u. F. Reimers: Dansk Tidsskr. Farmaci **24**, 253 (1950). — J. Pharmacy Pharmacol. **3**, 121 (1951); vgl. diese Z. **135**, 378 (1952). — [15] Jensen, I. B.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **8**, 393 (1954). — J. Pharmacy Pharmacol. **6**. 907 (1954). — [15a] Johnson, J. L., W. A. Struck, E. J. Scott and J. E. Stafford: Analyt. Chemistry **25**, 1490 (1955); vgl. diese Z. **145**, 464 (1955). — [16] Krejčí, E.: Českoslov. Farmac. **4**, 73 (1955); vgl. diese Z. **151**, 462 (1956). — [17] Levy, G. B., D. Shaw, E. S. Parkinson and D. Fergus: Analyt. Chemistry **20**, 1159 (1948). — [18] Luszczak, A., u. W. Reinhart: Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 85 (1951); vgl. diese Z. **135**, 378 (1952). — [19] Mader, W. J., and R. R. Buck: Analyt. Chemistry **20**, 284 (1948). — [20] Marquez, V. M., u. Maria D. Hernandez Navarro: Acta ci. venezolana **1**, 51 (1950); Chem. Zbl. **126**, 6338 (1955). — [21] Mörch, P.: Dansk Tidsskr. Farmaci **28**, 157 (1954). — J. Pharmacy Phamacol. **6**, 1082 (1954). — [22] Novotný, B.: Českoslov. Farmac. **3**, 85 (1954); Chem. Zbl. **127**, 3653 (1956). — [23] Örtenblad, B.: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 518 (1950); vgl. diese Z. **135**, 378 (1952). — [24] Page, J. E., and F. A. Robinson: Nature (London) **158**, 910 (1946); vgl. auch [13]. — [25] Pénau, H., G. Hagemann u. E. Saias: Ann. pharmac. franç. 8, 100 (1950); vgl. diese Z. **136**, 466 (1952). — [26] Sheehan, I. C., W. J. Mader and D. J. Cram: J. Amer. chem. Soc. **68**, 2407 (1946); Analyst **74**, 79 (1949). — [27] Stock, F. G.: Analyst **79**, 662 (1954); vgl. diese Z. **150**, 125 (1956). — [28] Vogt, H.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286**, 369 (1953); vgl. diese Z. **143**, 157 (1954). — [29] Wachsmuth, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 255 (1952); vgl. diese Z. **140**, 319 (1953). — [30] Wertheim, A.: Med. doswiadezalna Mikrobiol. **7**, 419 (1955); Chem. Zbl. **127**, 4227 (1956).

Frau Prof. Dr. Ing. M. Perpar, Ljubljana, Vegova ulica 4 (Jugoslawien).

University College of Science and Technology, and Indian Association for the Cultivation of Science, Calcutta, India

Salicylhydroxamic Acid as an Analytical Reagent

Part II

Colorimetric Estimation of Uranium, Molybdenum, Vanadium and Iron (III)

By

AJIT SANKAR BHADURI and PRIYADARANJAN RÂY

With 3 Figures in the text

(Eingegangen am 6. August 1956)

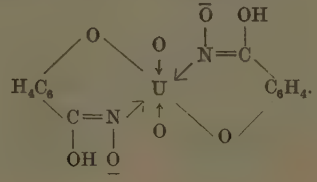
The reactions of various metallic ions with salicylhydroxamic acid were described in a previous communication[1]. It has been noted there that uranium, vanadium, molybdenum and iron (III) give characteristic colored complexes with this reagent, which remain in solution under suitable conditions. This permits the estimation of the individual metals present in traces. The color intensity follows BEER's law in all the cases.

Salicylhydroxamic acid has been found to serve as a very sensitive reagent for vanadium. It permits the direct estimation of the element even in presence of molybdenum and uranium, though iron interferes. The estimation of uranium or molybdenum is, however, not possible in presence of each other or of vanadium.

The colored complex of vanadium can be extracted with solvents like ether, butyl alcohol, butyl acetate, ethyl acetate, etc., which permits its direct estimation in presence of almost all other elements except iron.

Its color reaction with iron is also very sensitive, as it contains two iron specific groups, —OH (phenolic) and $-\overset{\overset{\|}{O}}{\underset{}{C}}-NHOH$, in the same molecule.

The orange-yellow crystalline precipitate, formed by the uranyl salts with this reagent at p_H 5, has the composition UO_2X_2, $2\,H_2O$, where $X = C_7H_6O_3N$[1]. As the color intensity was measured in alkaline solution (p_H 9), in which the precipitate dissolves, the solubility of the colored complex is obviously due to the formation of an anion of the type:



In the presence of an excess of the reagent, vanadium is precipitated from the concentrated solution of a vanadate in the form of a blue-black powder (p_H 3). The composition of the precipitate is given by $H[VO_2X_2]$, where $X = C_7H_6O_3N$. At or about the same p_H, evidence regarding the formation of another blue soluble complex of the composition $H[VO_2X']$, where $X' = C_7H_5O_3N$, has been obtained from a physicochemical study (photometric) of the colored solution by Job's method. Under the same condition in the presence of a large excess of the organic ligand a violet complex of the approximate composition, $H[VOX_4]$, has also been extracted with organic solvents.

Molybdenum like vanadium forms a colored complex at low p_H (below p_H 3), which separates in the form of bright yellow crystals from concentrated solutions of a molybdate and the reagent. The composition of the complex is given by $H_2[MoO_2X'_2]$. In a dilute solution, however, under the same condition, the presence of another complex of composition, $H_2[MoO_3X']$, has been established from physicochemical study by Job's method, which also indicates the presence of the complex $H_2[MoO_2X'_2]$ in solution at a higher p_H.

Concentrated solutions of iron (III) with salicylhydroxamic acid form a brown granular precipitate at about p_H 1.8, which goes into solution in an excess of acid or alkali forming violet or orange-yellow solutions respectively. The precipitate is a non-electrolyte, the saturated solution of which has a p_H of 6—7, and it is soluble in organic solvents. Chemical analysis shows that the compound has a ratio of 1 : 2 for iron : salicylhydroxamic acid. It has also been shown by physicochemical studies that the complex formation occurs by stages, viz.,

$Fe^{3+} + X'H_2 \rightleftharpoons [FeX'] + 2\,H^+$; $[FeX']^+ + X'H_2 \rightleftharpoons [FeX'_2]\,H + H^+$;

where $X'H_2 = H_2[C_7H_5O_3N]$.

The details of the physicochemical studies regarding the composition and stability of most of these complexes, as well as the isolation in the solid state of some of the colored complexes of vanadium, molybdenum and iron, will form the subject of another publication.

Experimental

Reagent. A freshly prepared 0.5% aqueous solution of salicylhydroxamic acid was used.

Apparatus. Unicam SP 600 spectrophotometer, Hilger photo-electric colorimeter (Spekker) and Cambridge bench type p_H-meter.

Standard Solutions

1. Uranyl nitrate (reagent quality in aqueous solution acidified with a little nitric acid). The strength was determined by evaporating a known volume and igniting to U_3O_8.

2. Sodium metavanadate (reagent quality in aqueous solution). Strength of the solution was determined by reduction to vanadyl sulphate and titration with permanganate.

3. Ammonium molybdate (reagent quality in aqueous solution containing a little ammonia). Molybdenum content was determined by the oxine method.

4. Ferric nitrate (reagent quality in aqueous solution acidified with nitric acid). Iron content was determined as Fe_2O_3.

5. Solutions of diverse ions. These were prepared from reagent quality salts.

Uranium

Absorption Spectra. The colored complex of uranium salicylhydroxamic acid in aqueous solution was obtained by adding 25 ml of 0.5% solution of salicylhydroxamic acid to dilute uranium solution (20 μg).

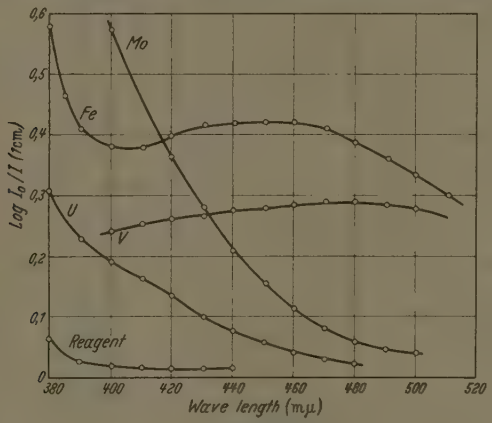


Fig. 1. Absorption Spectra

The p_H of the solution was adjusted to 8, while the final volume was made upto 50 ml. The optical density of the solution was determined at different wave lengths in the Unicam. The absorption was found to increase continuously towards the ultra-violet. The absorption curve of the reagent is also shown. The measurements were made at 400 mμ (fig. 1).

Optimum Conditions for Absorption. An excess of the reagent was always found to be necessary for the maximum development of color. For all practical purposes 25 ml of 0.5% reagent solution must be used for an amount not exceeding 1.25 mg of U_3O_8 in a final volume of 50 ml (25 μg U_3O_8 per ml). Alternatively, 10 ml of 2% alcoholic solution of the reagent may be used in a 50 ml final volume containing upto 2 mg U_3O_8 (40 μg U_3O_8 per ml). The optimum p_H range was determined and found to be between 7.8—9.2 (fig. 2, p. 106). The effect of time showed that a maximum of 15 min standing was necessary for the full development of color, which was quite stable for at least 2 hours.

Beer's *Law* is obeyed upto 40 μg of U_3O_8 per ml.

Effect of Temperature. The optical density of the colored system was found to remain unchanged within the temperature range of 10° to 30° C.

Sensitivity. 0.10 μg U per cm^2. Singh and Das Gupta[3], using benzhydroxamic acid found a sensitivity of 0.5 μg U; with oxalohydroxamic acid Das Gupta and Gupta[2] found 0.2 μg U as identification limit.

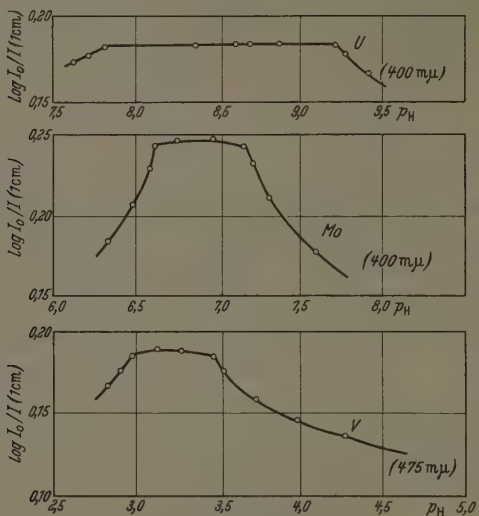


Fig. 2. Effect of p_H

Interferences by Diverse Ions. To the uranyl solution containing 1 to 1.25 mg of U_3O_8 was added 25 to 30 ml of an aqueous solution of the reagent (10 ml of 2% alcoholic solution for 2 mg U_3O_8). To this was added the requisite amount of foreign ion under examination. The p_H was adjusted between 7.8 to 9.2 with NH_3 or NaOH, and measurements were made at 400 mμ against reagent blank after making up the volume to 50 ml (table 1).

Procedure. Uranyl salt solution, free from interfering ions and containing not more than 0.025 mg of U_3O_8/ml should be treated with an excess of freshly prepared aqueous solution of the reagent (25 ml of 0.5% solution of the reagent in a final volume of 50 ml). Alternatively, 10 ml of 2% alcoholic solution of the reagent may be used in a 50 ml final volume. The p_H of the solution should be between 7.8—9.2 and the optical density is to be measured at 400 mμ in a cell of suitable thickness. Since Beer's law holds good within the above specified conditions, the concentration of the metal ion can be determined from the optical density value measured by comparison with that of a standard solution.

Vanadium

When salicylhydroxamic acid is added to a dilute solution of a vanadate and the mixture is acidified, a blue or violet coloration is produced, depending upon the quantity of the reagent used.

Absorption Spectra. The colored complex in aqueous solution is obtained by adding 30 ml of 0.5% solution of salicylhydroxamic acid to a dilute vanadate solution containing 0.25 mg of the metal. The p_H of the solution is adjusted to about 3.5 and the final volume is made upto 50 ml. The optical density of the solution is determined at different wave lengths in the Unicam, which shows the maxima at 470—480 mμ (fig. 1, p. 105).

Table 1. *Interference by Foreign Ions*

Ions	Ion/uranium	Interference
Chloride . . .	1000	none
Nitrate . . .	1000	none
Sulphate . .	1000	none
Phosphate . .	0.02	precipitate
Fluoride . . .	0.10	weakens color
Oxalate . . .	0.05	weakens color
Citrate . . .	0.05	weakens color
Tartrate . . .	0.05	weakens color
Thorium . . .	0.05	precipitates ThO_2
Ce^{III}	0.05	precipitates CeO_2
Mg^{II}	200	none
VO_3^-	200	greenish-yellow color
MoO_4^{2-} . . .	200	16%
Pb^{II}	200	precipitate
Zn^{II}	200	precipitate
Al^{III}	200	precipitate

Effect of the Reagent. The concentration of the reagent plays an important role in the development of color. At a lower concentration of the reagent the color of the system is blue, which slowly turns violet as the reagent increases. table 2 shows the effect of the reagent on color and optical density at 460 mμ.

Table 2. *Effect of the Reagent*

Reagent (0.5%) ml	Metal mg	Color	Optical density
5	0.25	blue	0.195
10	0.25	blue	0.230
15	0.25	blue-violet	0.260
20	0.25	blue-violet	0.270
25	0.25	violet	0.278
30	0.25	violet	0.280

The observations in table 2 seem to suggest the formation of more than one compound of vanadium with salicyl hydroxamic acid. This was studied physicochemically (to be published).

Effect of p_H. The effect of p_H on O. D. is shown in fig. 2. The optimum p_H lies between 3—3.5 for 470—480 mμ.

Beer's *Law* is not followed by the blue-colored complex, while it holds good for the violet system.

Effect of Time. The optical density was found to remain unchanged for 24 hours.

Effect of Temperature. At lower temperature, the O.D. is higher but progressively decreases as the temperature rises, and becomes constant between 28—40° C.

Influence of Diverse Ions. The general behavior is the same as described in the case of uranium. Molybdenum added as molybdate does not interfere even when it is present in amounts more than 200 times that of vanadium. Iron interferes.

Sensitivity. 0.017 μg V per cm^2 (Sandell); Singh and Das Gupta[3] obtained by using benzhydroxamic acid a sensitivity value of 0.2 μg V.

Procedure. Vanadium (0.05—0.25 mg) present as vanadate should be free from interfering ions. About 30 ml of the reagent should be added and the p_H to be adjusted to 3—3.5, before making upto a final volume of 50 ml. The O. D. is measured at 475 mμ. Since Beer's law is followed within the conditions above specified, the concentration of the metal can be determined by comparison with that of a standard.

Molybdenum

The following conditions were found to be most suitable for the satisfactory determination of the metal (cf. table 3).

Table 3. *Interference by Diverse Ions*

Ions	Ion/ molyb- denum	Inter- ference	Ions	Ion/ molybdenum	Interference
Chloride . .	1000	none	Thorium	0.01—0.1	precipitate
Nitrate . . .	1000	none	Ce^{III}	0.01—0.1	precipitate
Sulphate. . .	1000	none	Magnesium	0.01—0.1	turbidity
Phosphate .	1000	none	Vanadium (vanadate)	0.01—0.1	bluish-green
Fluoride . .	1000	none	Lead	0.01—0.1	precipitate
Acetate . . .	1000	none	Zinc	0.01—0.1	none
Oxalate . . .	1000	none	Fe^{III}	0.01—0.1	brown
Citrate . . .	1000	none	Aluminium	0.01—0.1	precipitate
Tartrate. . .	1000	none	Uranium	0.01—0.1	red

Maximum Absorption. 400 mμ (fig. 1, p. 105).

Efect of p_H. The optimum p_H lies between 6.6—7.2 for 400 mμ (Fig. 2, p. 106).

Beer's *Law* is obeyed for 10—20 mg of the metal per liter.

Concentration of the Reagent. For all practical purposes 20—25 ml of 0.5% reagent should be used in a total volume of 50 ml containing not more than 0.1 mg of the metal.

Effect of Time. The optical denstiy remains constant for over 24 hours, but progressively decreases with the rise of temperature.

Sensitivity. 0.015 μg per cm^2. (cf. also Singh and Das Gupta[3], 0.1 μg with benzhydroxamic acid.)

Iron

With dilute solutions of ferric salts salicylhydroxamic acid forms deep-violet to orange-yellow color depending on the p_H value of the solution. Thus below p_H 2 the color is violet, at p_H 6.5—6.7, the color changes to wine-red and at p_H 8—10 it is orange-yellow.

Maximum Absorption. 5 ml of 0.05 M solution of the iron salt was mixed with 20 ml of 0.00625 M solution of the reagent in a 50 ml volumetric flask. Acid or alkali was added to the solution to adjust the p_H,

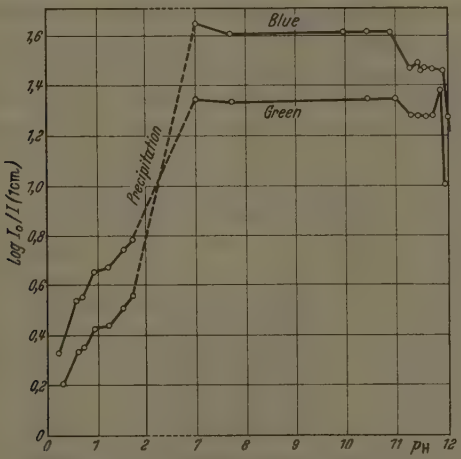


Fig. 3. Optical Density of Iron—Salicylhydroxamic Acid System as a Function of p_H

when the volume was made upto the mark. After shaking and allowing to stand for some time optical densities were noted with different filters at different p_H-ranges in each case in order to determine the optimum condition for maximum absorption in the Spekker. Blue, green and violet filters showed maxima between p_H 8—11. Of these, violet and blue filters gave practically identical values between p_H 7—12. Hence, the results are plotted for blue and green filters (fig. 3). It may be pointed out, however, that the precipitation of the compound of the composition, $H[FeX'_2]$, takes place between p_H 1.8—7. The wave lengths of maximum absorption corresponding to the blue filter (440—460 mμ) were employed for measurements at p_H 8—11, the optical density remaining constant within this range. The Unicam was used for the exact determination of wave lengths of maximum absorption (fig. 1, p. 105).

Reagent required. 20—25 ml of the reagent for a quantity of iron not exceeding 0.25 mg in a total volume of 50 ml should be used.

Effect of Time. The optical density values remain unchanged for 24 hours.

Effect of Temperature. O. D. remains constant between 20—50° C.

Sensitivity. 0.0125 μg per cm^2 (Sandell).

Procedure. Iron concentration not exceeding 10 mg per liter is to be treated with an excess of the reagent (200 times the molar quantity of iron). The p_H of the solution should lie between 8—10 and the extinction measurements are to be made at a wave length between 440—460 mμ. Beer's law is obeyed within the above specified conditions.

Estimation of Vanadium in Presence of Molybdenum and Uranium

It has already been stated that vanadium can be estimated colorimetrically by this reagent in presence of uranium and molybdenum, while none of the latter two can be determined in presence of each other or of vanadium. This is evident from the results given in the table 4.

Table 4. *Temperature: 30° C. Cell: 1 cm. 20 ml of 0.5% reagent solution was used in each determination in a Spekker absorptiometer*

Vanadium present ppm	Molybdenum present ppm	Uranium present ppm	Filter	Optical density	p_H (optimum)
2	0.0	0.0	blue (470—480 mμ)	0.059	3.15
2	0.5	0.0	blue (470—480 mμ)	0.059	3.13
2	1.0	0.0	blue (470—480 mμ)	0.059	3.20
2	4.0	0.0	blue (470—480 mμ)	0.059	3.09
2	10.0	0.0	blue (470—480 mμ)	0.059	3.15
2	0.0	2.0	blue (470—480 mμ)	0.059	3.10
2	0.0	5.0	blue (470—480 mμ)	0.060	3.10
2	0.0	20.0	blue (470—480 mμ)	0.060	3.08
2	2.0	2.0	blue (470—480 mμ)	0.059	3.10
2	5.0	2.0	blue (470—480 mμ)	0.060	3.15
2	2.0	5.0	blue (470—480 mμ)	0.060	3.05
2	8.0	10.0	blue (470—480 mμ)	0.060	3.11
0	2.5	0.0	violet (400 mμ)	0.019	6.00
0	2.5	2.0	violet (400 mμ)	0.029	6.42
0	2.5	5.0	violet (400 mμ)	0.040	6.30
2	2.5	0.0	violet (400 mμ)	0.070	6.40
3	2.5	0.0	violet (400 mμ)	0.110	6.35
0	0.0	5.0	violet (400 mμ)	0.028	8.90
0	2 0	5.0	violet (400 mμ)	0.029	9.10
0	4.0	5.0	violet (400 mμ)	0.038	8.60
2	0.0	5.0	violet (400 mμ)	0.080	9.45
4	0.0	5.0	violet (400 mμ)	0.150	9.20

Solvent Extraction and Estimation of Vanadium

The colored complex of vanadium with salicylhydroxamic acid can be extracted by solvents like ether, ethyl acetate, amyl- and butyl-alcohol etc. When the concentration of vanadium is high, extraction with ether

is not satisfactory. A large amount of vanadium compound precipitates out in the form of bluish-black gummy mass. Another disadvantage of ether is its high volatility. In amyl alcohol the color after extraction turns brownish-red and is slowly discharged. Butyl alcohol, though a good solvent, is unsuitable as the color of the extract turns deep-red in presence of an excess of the reagent. Ethyl acetate was, however, found to be the best for the purpose, which permits extraction of a large quantity of vanadium complex. Moreover, the color of the extract remains unaffected for a long time.

Apparatus. Comparison tubes: The size of the tubes used was 1.8×15 cm. They were made of pyrex glass with certified equal diameters. These tubes were flat-bottomed and provided with ground glass stoppers.

Procedure. A known amount of the sample solution (not exceeding 5 ml) was taken in one of the comparison tubes and treated with 5 ml of the reagent. The sample solution, if strongly alkaline, should be carefully neutralized before adding the reagent. A few drops of 0.1 N hydrochloric acid was then added when the solution turned faintly violet to deep-violet in color, depending upon the quantity of vanadium present. If the color is too strong, it should be discarded and fresh experiments made with a smaller quantity. Alternatively, the test solution may be diluted. 2 ml of ethyl acetate is next added and the mixture shaken vigorously and allowed to settle. The stopper may be released a little to allow the vapor, which may collect during shaking, to escape. The upper layer of ethyl acetate is colored violet and is sharply contrasted against the colorless lower layer. In another tube, 5 ml reagent, 2 ml ethyl acetate and the same amount of acid is added. A standard solution of vanadate is slowly added from a micro-burette and shaken after each addition, when the violet layer separates out as in the previous case. This solution is compared with the sample solution by viewing the tubes at right angles to their axis against a white back-ground. The process is repeated with fresh additions from the burette til the color layer of the sample solution matches with that of the standard. The examination is repeated several times with different amounts of the sample solution. The final volumes in the two tubes should be equal in order to make allowances for the solubility of ethyl acetate in the two cases.

The color intensity of the ethyl acetate extract remains unaffected between p_H 0.8—3.5. B.D.H. wide-range indicator papers may be used to check the p_H values. The table 5 summarises the results.

Table 5. *Determination of Vanadium by Salicylhydroxamic Acid.*
(Colorimetric Titration)

Vanadium taken μg	Vanadium found μg	Error μg	Vanadium taken μg	Vanadium found μg	Error μg
2.0	2.0	nil	5.0	5.0	nil
3.0	3.0	nil	7.5	7.5	nil
3.5	3.6	+ 0.1	8.5	8.4	— 0.1

The table 6 (p. 112) shows the results of estimation in presence of uranium, molybdenum and iron.

From the results in table 6 it is evident that vanadium can be estimated by this method in presence of moderately large quantities of uranium

and molybdenum, but not in presence of iron. Hence, iron must be removed before the estimation of vanadium. The molybdenum and uranium complexes are also extracted by ethyl acetate, but the colors in their case being yellow do not interfere when present in small quantities.

Table 6

Vanadium taken μg	Uranium added μg	Molybdenum added μg	Iron added μg	Vanadium found μg	Error μg
3	2	0	0	3.0	nil
3	3	0	0	3.1	+ 0.1
3	5	0	0	3.1	+ 0.1
3	10	0	0	3.2	+ 0.2
3	0	5	0	3.0	nil
2	0	10	0	2.1	+ 0.1
2	0	15	0	2.0	nil
3	0	0	1	interferes	—
3	1	1	0	3.0	nil
3	3	2	0	3.1	+ 0.1
3	5	5	0	3.2	+ 0.2

Determination of Vanadium in Steel

This method has been successfully employed in the estimation of small quantities of vanadium in steel, and has the advantage of accuracy and and simplicity over the other standard methods in vogue. Since iron is the only interfering ion, it should be completely removed before.

Procedure. A known weight of steel is dissolved in 6 N nitric acid or, if necessary, in aqua regia. The nitrous fumes etc. are removed by evaporating on a water-bath. It is then taken up with a little hot water and boiled slowly. The hot solution is poured into an excess of 10% solution of caustic soda and boiled for a few minutes. The precipitate is allowed to settle, filtered and washed with hot water till free from alkali. The precipitate contains hydroxide of iron, nickel, copper, manganese etc. and the filtrate contains the vanadate. The filtrate is acidified and made almost neutral before making it upto a volume of 500 ml in a standard volumetric flask.

Experimental results are given in table 7.

Sample number I and II are high speed tool steel with certificates of analysis. Sample III and IV are supplied by the British Chemical Standard with certificates of analysis. Sample V and VI are supplied by the Government Test House, Alipur, Calcutta, with a report of their own analysis by standard processes.

Better results might be obtained with the use of a spectrophotometer.

Wise and Brandt[4] have developed a spectrophotometric method of determining minute quantities of vanadium in steels and in crude and residual oils by extraction with 1-hexanol of the colored product derived from vanadium and benzhydroxamic acid (cf. also Das Gupta and Gupta[2]).

Table 7. *Colorimetric Titration in Comparison Tubes* (Standard solution: 1 ml contains 9.75×10^{-6} g)

No. of steel sample	Weight of steel g	Vol. of sample solution ml	Vol. of standard ml	vanadium found %	vanadium present in the steel. %
I	0.2904	2	0.50	0.41	0.40
	0.8084	5	3.25	0.3922	
II	0.3026	2.3	2.00	1.40	1.57
		1.4	1.25	1.438	
III	0.2250	2.1	0.75	0.774	0.79
		2.9	1.00	0.747	
IV	0.3810	4.0	0.80	0.255	0.273
V	0.2960	2.0	1.30	1.069	
		2.5	1.75	1.153	1.17
		3.0	2.05	1.126	
VI	0.4531	1.9	1.80	1.02	1.16
		1.0	0.95	1.02	

Summary

Salicylhydroxamic acid has been used as a colorimetric reagent for the estimation of uranium, vanadium, molybdenum and iron. It permits the direct estimation of vanadium in presence of molybdenum and uranium, though iron interferes, while the estimation of uranium or molybdenum is not possible in presence of each other or of vanadium. The vanadium complex can be removed from solution by extraction with ethyl acetate and estimated colorimetrically between p_H 0.8 to 3.5. This permits its determination in steels after removal of iron. Sensitivity: U 0.1 μg, V 0.017 μg, Mo 0.015 μg, Fe 0.0125 μg.

References

[1] Bhaduri, A. S.: Z. analyt. Chem. **151**, 109 (1956). — [2] Das Gupta, A. K., and J. Gupta: J. Sci. Ind. Res. 9 B, 237 (1950). — [3] Singh, M. M., and A. K. Das Gupta: J. Sci. Ind. Res. 8 B, 186 (1949). — [4] Wise, W. M., and W. W. Brandt: Analyt. Chemistry **27**, 1392 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **152**, 359 (1956).

Prof. P. Rây, M. A., F. N. J., Indian Assoc. for the Cultivation of Science, Calcutta 32, India.

Aus dem Entwicklungslaboratorium der VALVO G.m.b.H.,
Radioröhrenfabrik Hamburg

Qualitative Kationenanalyse unter Verwendung von Metallindicatoren

Von
Wilhelm Berger und Heinz Elvers

(Eingegangen am 27. August 1956)

Einleitung

Häufig ist in analytischen Laboratorien qualitativ und möglichst halbquantitativ die Zusammensetzung von Substanzen zu untersuchen, die nur in sehr geringer Menge verfügbar sind.

Zur Durchführung auch gelegentlicher Analysen von sehr geringen Substanzmengen sind sehr viele Reagentien und praktische Erfahrungen mit einer Vielzahl spezieller mikrochemischer Nachweismethoden erforderlich.

Liegen außerdem wenig oder keine Angaben über die vermutliche Zusammensetzung vor, ist erfahrungsgemäß auch Totalverlust des Analysenmaterials nicht selten.

Zur Durchführung solcher Analysen verwenden wir das nachstehend beschriebene Verfahren für die Prüfung auf Metallkationen. Der Nachweis einzelner Elemente erfolgt ohne jedes Trennverfahren in homogener Lösung, die Zahl der spezifisch nebeneinander erfaßbaren Komponenten ist allerdings begrenzt. Man erhält aber auch bei komplizierten Vielstoffgemischen wesentliche Aussagen über die Zusammensetzung, die dann die Aufteilung in bestimmte Gruppen nach anderen Verfahren erleichtern. Für die Untersuchung von Verunreinigungen müssen die Kationen der Hauptbestandteile entfernt werden.

Allgemeines

Organische Verbindungen, die mit Metallkationen bei ausreichender Stabilität und schneller Gleichgewichtseinstellung unter Farbänderung reagieren, sind in den letzten Jahren als „Metallindicatoren" für die Endpunktsanzeige von visuellen Titrationen mit Aminopolycarbonsäuren beschrieben worden. Wieweit solche Verbindungen für einen speziellen Fall geeignet sind, ist dann nur noch von der Größe der Komplexitätskonstanten abhängig. Das sehr umfangreiche Schrifttum ist im wesentlichen bereits in zusammenfassenden Arbeiten niedergelegt, auf die hier verwiesen wird[3, 4].

Kombiniert man die Reaktion von Metallkationen mit Metallindicatoren in geeigneter Weise mit einigen Komplexbildungsreaktionen, so ergibt sich ein Analysengang, der mit einfachsten Mitteln nur durch Beobachtung von Farbänderungen in wäßriger Lösung durchführbar ist. Die Empfindlichkeit reicht im allgemeinen aus, um einen Bereich von etwa 1—10 μg gut zu erfassen, ohne daß wegen zu großer Empfindlichkeit Schwierigkeiten durch Verunreinigungen auftreten. Durch Vergleich mit synthetischen Lösungen ist auch halbquantitative Angabe möglich.

Als Metallindicatoren wurden Eriochromschwarz T und Eriochromcyanin R verwendet, mit denen die häufigsten Metallkationen gut erfaßt werden können.

Experimenteller Teil

Erforderliche Reagentien und Lösungen

1. Farbstofflösungen.

a) Eriochromschwarz T extra: Man löst 0,05 g unter Schütteln in 100 ml Äthylalkohol, läßt einige Stunden stehen und gießt vom Unlöslichen ab.

b) Eriochromcyanin R: Man versetzt 0,1 g mit 1 ml Eisessig, fügt 100 ml destilliertes Wasser hinzu und läßt einige Stunden stehen.

2. Pufferlösungen.

a) 10 g Ammoniumchlorid + 70 ml Ammoniak (Dichte etwa 0,9) im Liter Wasser.

b) 400 g Natriumacetat + 10 ml Eisessig im Liter Wasser. (p_H nach Verdünnen 1:5—1:8 etwa 6.)

3. Kaliumcyanidlösung 15 g KCN/l.

4. 0,01 m Kalium-Magnesiumkomplexonatlösung.

5. 0,01 m Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung.

6. 0,01 m Natriumkomplexonatlösung (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure).

7. Formaldehydlösung etwa 20 Gew.-%.

8. Standardlösungen.

0,0001 m Lösungen der Kationen werden durch Lösen einfacher p. a. Salze in doppelt destilliertem Wasser hergestellt.

Die Aufbewahrung erfolgt zweckmäßig in Polyäthylenflaschen. Die Durchführung der Analysen ist in Jenaer Glas möglich, in kurzer Zeit werden keine störenden Kationen gelöst.

Versuche mit Eriochromschwarz

Die Färbung wäßriger Lösungen von Eriochromschwarz T ist p_H-abhängig. Zwischen p_H7 und p_H11 wird ein blaues Farbstoff-Ion gebildet, das mit vielen mehrwertigen Metallionen zu weinrot gefärbten Komplexen reagiert. Die Komplexbildungskonstante nimmt mit steigendem p_H-Wert zu. Bei sehr hohen p_H-Werten treten aber Störungen durch Aminkomplex- und Hydroxydbildung auf, so daß man am besten mit Ammoniak-Ammoniumsalz auf p_H 9—10 puffert. Legt man, z. B. in einem etwa 20 ml fassenden Wägeglas 7 ml destilliertes Wasser, 2 ml Pufferlösung 2a) und 0,1—0,4 ml Farbstofflösung 1a) vor und gibt jetzt etwa 0,1—2 ml 0,0001 m Kationenstandardlösung zu, so entsteht mit

einigen Kationen eine Rotfärbung, mit anderen nicht. Fügt man weiterhin Kalium-Magnesiumkomplexonat hinzu, so entsteht durch Substitution in einigen Fällen auch da eine Rotfärbung, wo vorher keine Veränderung auftrat. Wird die rot gefärbte Lösung noch mit anderen Reagentien versetzt, die ebenfalls mit Kationen Komplexe zu bilden vermögen, so entstehen gemäß den verschiedenen Komplexitätskonstanten neue farblose Komplexe und die blaue Eigenfarbe der Farbstofflösung erscheint wieder. Als freie Ionen reagieren mit Eriochromschwarz direkt unter Rotfärbung:

Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+},
Pb^{2+}, Ce^{3+}, sowie Ca^{2+}, Al^{3+} und Mn^{2+}.

Ca und Al sind aber ungefähr dreißigmal unempfindlicher als die übrigen Kationen. Mn zerstört bei diesem p_H-Wert den Farbstoff durch Oxydation; bei Zugabe von Ascorbinsäure bleibt die Färbung stabil.

Durch Substitution mit Kalium-Magnesiumkomplexonat entsteht eine Rotfärbung mit

Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+} sowie

in großem Überschuß mit Ti, In und Pd.

Keine Veränderung auch bei vergleichsweise sehr großen Konzentrationen wurde beobachtet bei:

Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ag^{+}, Cu^{+} und Alkalimetallen.

Die rotgefärbten Lösungen, gegebenenfalls mit Kalium-Magnesiumkomplexonat, wurden durch Zugabe von einigen Tropfen Kaliumcyanid-, Natriumdiäthyldithiocarbaminat- und Natriumkomplexonatlösung bezüglich der auftretenden Farbänderungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Es lassen sich so noch relativ kleine Elementegruppen unterteilen. Liegt nur eine Metall-Ionenart vor, kann sehr schnell eine nahezu spezifische Bestimmung durchgeführt werden. Gemische aus wenigen Komponenten lassen sich vielfach noch ohne vorherige Trennung eindeutig bestimmen. Als Vorprüfung angewandt, erhält man auf diese Weise wesentliche Angaben für das gegebenenfalls notwendige Trennverfahren und kann nach einer Trennung wieder spezifische Untersuchungen durchführen.

Führt man noch weitere bekannte Reaktionen ein, so läßt sich oft die Spezifität noch wesentlich erhöhen. Z. B. schlägt eine ursprüngliche Rotfärbung mit Kaliumcyanidlösung in Blau um bei Gegenwart von

Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} und Ni^{2+}.

Fügt man jetzt vorsichtig Formalinlösung hinzu, so wird der Zink- und Cadmiumcyanidkomplex zerstört und die ursprüngliche Rotfärbung erscheint wieder. Weitere Zugabe von Carbaminatlösung gestattet dann die Unterteilung zwischen Zn^{2+} (Rotfärbung bleibt bestehen) und Cd^{2+} (Umschlag in Blau).

Tabelle *1. Farbänderungen von Metallionen–Eriochromschwarz T–Komplexen bei Zugabe von Kaliumcyanid-, Natriumdiäthyldithiocarbaminat- und Natriumkomplexonatlösungen*

Element (als Eriokomplex, rotgefärbt	und Kaliumcyanid	und Carbaminat	und Komplexon	Bemerkung
Co	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Gibt man KCN vor Farbstoff zu, erfolgt keine Rotfärbung
Fe^{II}*	Farbtonänderung	Keine Veränderung	Keine Veränderung	etwas fades Rot
Ni	Umschlag in Blau	Keine Veränderung	Keine Veränderung	—
Cu^{II}**	Umschlag in Blau	Umschlag in Blau (langsam)	Keine Veränderung	—
Zn	Umschlag in Blau	Keine Veränderung	Umschlag in Blau	—
Cd	Umschlag i. Blau***	Umschlag in Blau	Umschlag in Blau	
Pb	Keine Veränderung	Umschlag in Blau	Umschlag in Blau	—
Mn°	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Umschlag in Blau	Farbstoff wird schnell zerstört
Ce°°	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Farbstoff wird langsam zerstört
Al	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Umschlag in Blau (langsam)	Fällungen
Ca	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Umschlag in Blau	—
Sr	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Umschlag in Blau	—
Ba	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Umschlag in Blau	—
Hg^{II}	Umschlag in Blau	Umschlag in Blau	Umschlag in Blau	—
Bi	Keine Veränderung	Umschlag in Blau	Umschlag in Blau	Fällungen
Sn	Keine Veränderung	Keine Veränderung	Umschlag in Blau	Fällungen
Ti	Keine Veränderung	Umschlag in Blau (langsam)	Umschlag in Blau	Fällungen

* Fe^{2+} wurde durch Kochen mit Ascorbinsäure hergestellt. Fe^{3+} gibt keine Farbkomplexbildung, da bei p_H 10 offensichtlich die Hydroxydbildung zu stark ist. Arbeitet man bei p_H 7, gibt auch Fe^{3+} ein etwas fades Rot.

** Cu^{I} bildet wie alle einwertigen Metalle mit Eriochromschwarz keinen Farbkomplex. In Gegenwart von Ascorbinsäure gibt Kupfer also keine Rotfärbung.

*** Der Zink- und Cadmiumcyanidkomplex läßt sich durch Zugabe von einem Tropfen Formalinlösung (Reagens 7) zerstören, so daß erneut eine Rotfärbung auftritt. Zink und Cadmium lassen sich dann durch ihre unterschiedliche Reaktion mit Carbaminat unterscheiden.

° Mangan zerstört Eriochromschwarz in alkalischer Lösung durch Oxydation. Ein Zusatz von Ascorbinsäure verhindert die Zersetzung.

°° Cer spricht zum Unterschied von Magnesium bei p_H 7 bedeutend empfindlicher an. Eriochromschwarz wird durch Cer zerstört, der rote Metallkomplex bleibt aber lange bestehen und ist gegen Komplexon beständig. Gibt man Ascorbinsäure zu, findet keine Zerstörung des Farbstoffes statt und die Rotfärbung verschwindet nach Zugabe von Komplexonlösung (Reagens 6, S. 115).

Zwischen Cu^{2+} und Ni^{2+} kann in einer neuen Probe mit Carbaminatlösung unterschieden werden, bei Ni^{2+} bleibt die Rotfärbung bestehen, mit Cu^{2+} erfolgt Umschlag in Blau.

Aus den beschriebenen Farbreaktionen läßt sich dann ein Schema für die systematische Prüfung aufbauen (siehe Tab. 2).

Die visuelle Empfindlichkeit ist abhängig von der Farbstoffkonzentration. Normalerweise arbeitet man am besten mit 0,4 ml Farbstofflösung 1a) auf 10 ml Gesamtvolumen. Für den Fall, daß besonders große Empfindlichkeit erforderlich ist, verwendet man besser 0,1 ml Farbstofflösung auf 10 ml Gesamtvolumen.

Gibt man langsam zu der vorbereiteten Reagenslösung Metall-Ionen, so wird von einem Schwellenwert an, bei dem eine Mischfarbe gerade erkennbar ist, ein kontinuierliches Ansteigen der Rotfärbung beobachtet, bis weitere Zugabe keine wesentliche Änderung mehr erkennen läßt. Sofern überhaupt eine Rotfärbung erreicht werden kann — einwertige Ionen reagieren überhaupt nicht, von den angeführten mehrwertigen gibt nur Cr^{3+} keine Rotfärbung* — ist durch Vergleich mit Standardlösungen ohne Schwierigkeiten auch eine halbquantitative Aussage möglich.

Als Richtwert läßt sich angeben:

Bei Zusatz von 0,1 ml Farbstofflösung: 0,05 ml 0,0001 m Metallionenlösung sind gerade erkennbar, 0,4 ml geben volle Rotfärbung.

Bei Zusatz von 0,4 ml Farbstofflösung: 0,4 ml 0,0001 m Metallionenlösung sind gerade erkennbar, 2,0 ml geben volle Rotfärbung.

Versuche mit Eriochromcyanin

Der Farbstoff wird schon lange für die photometrische Aluminiumbestimmung verwendet[1, 2, 5]. Seine Eigenfarbe in wäßriger Lösung ist ebenfalls abhängig vom p_H-Wert: orange in saurer, gelb in alkalischer Lösung. Einige Metall-Ionen reagieren mit Eriochromcyanin in neutraler und saurer, aber nicht in alkalischer Lösung unter Violettfärbung. Es konnte daher eine wesentliche Ergänzung gegenüber Eriochromschwarz erwartet werden, weil jetzt auch Reaktionen in neutraler und saurer Lösung zugänglich waren.

Legt man z. B. in einem etwa 20 ml fassenden Wägeglas 8 ml destilliertes Wasser, 1 ml Acetatpufferlösung 2b) und 0,2 ml Farbstofflösung 1b) vor und fügt tropfenweise 0,0001 m schwach salzsaure Metall-Ionenlösung zu, so reagieren nur Al^{3+}, Fe^{3+} und Ti mit großer Empfindlichkeit.

In höheren Konzentrationen gibt nur Cu^{2+} eine Farbänderung, alle anderen bei den Untersuchungen mit Eriochromschwarz bereits genannten Ionen zeigen unter diesen Bedingungen keine Farbänderungen. Durch Zugabe von Kaliumcyanid-, Komplexon- und Carbaminatlösung läßt

* Manchmal stehen andere Wertigkeitsstufen zur Verfügung, z. B. $Cu^{I} \rightarrow Cu^{II}$, $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$.

Tabelle 2. *Systematische Prüfung auf Kationen mit Eriochromschwarz T*

7 ml dest. Wasser + 2 ml Pufferlsg. (2a) + 0,1—0,4 ml Farblsg. (1a) vorlegen, hierzu die fast neutrale Auflösung der Analysensubstanz zugeben; + = rot, — = blau

	Ionen	Fe^{II}	Ce	Co	Mg	Al	Pb	Zn	Cd	Ni	Cu	Mn	Ca	Ba	Sr	Sn	Bi	Ti	Hg	Fe^{III}	Ag	Cr
1.	Substanz + gepufferte Farbstofflösung	+	+	+	+	±o	+	+	+	+	+	+* (Z.)	±**	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2.	+Magnesiumkomplexonat												+	+	+	+	+	±o	+	—	—	—
3.	+ Kaliumcyanid	+***	+	+	+	±	+	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	±o	—			
4.	+ Carbaminat	+	+	+	+	±	—					+	+	+	+	+	—	—				
5.	+ Komplexon	+$^{+}$	+$^{++}$	+$^{+++}$	—	—o						—	—	—	—	—						
6.	+ Formalin							+	+	—	—											
7.	+ Carbaminat							+	—													
8.	1. + Carbaminat									+	—											

* Es entsteht eine Rotfärbung, der Farbstoff wird aber sehr schnell zerstört. Bei Zugabe von Ascorbinsäure beständige Färbung.
** Eine ggf. entstehende schwache Rotfärbung wird nach Zugabe von Magnesiumkomplexonat deutlich sehr viel stärker.
*** Fe^{II} gibt mit KCN eine schwache Farbänderung, aber keine volle Blaufärbung.
$^{+}$ Zu Fe^{III} oxydieren, dann keine Rotfärbung.
$^{++}$ Bei p_H 7 wesentlich empfindlicher.
$^{+++}$ Gibt man Kaliumcyanid bereits zur Analysenlsg., d. h. vor der Reaktion mit der Farbstofflsg., so erfolgt keine Rotfärbung.
o Wesentlich unempfindlicher als die übrigen Ionen, mit Eriochromcyanin prüfen.

sich noch eine weitere Unterscheidung durchführen. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit Eriochromcyanin sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Durch das Arbeiten in schwach sauren Lösungen lassen sich mit Al, Fe und Ti diejenigen Ionen gut erfassen, die bei Erhöhung des p_H-Wertes Oxydhydrate bilden. Dadurch wird das Verfahren mit Eriochromschwarz gut ergänzt.

Tabelle 3. *Empfindlichkeit und Farbänderungen von Eriochromcyanin-Komplexen bei Zugabe von Kaliumcyanid-, Natriumdiäthyldithiocarbaminat- und Natriumkomplexonatlösung*

Element	Erste Rötung ml 0,0001 m Lsg.	Volle Violettfärbung ml 0,0001 m Lsg.	und Kaliumcyanidlsg.	und Carbaminatlsg.	und Komplexonlsg.
Al	0,1	3	keine Verändg.	keine Verändg.	keine Verändg.
Ti	0,1	4	keine Verändg.	keine Verändg.	keine Verändg.
Fe^{III}	0,1	4	keine Verändg.	Umschlag	Umschlag
Cu^{II}	2	100	Umschlag	Umschlag	Umschlag

Beispiele zur praktischen Anwendung

Wir verwenden das beschriebene Verfahren mit gutem Erfolg zur Analyse von Metallspiegeln, wie sie häufig beim Erhitzen von Metallen im Vakuum auftreten. Die Spiegel werden direkt in gegebenenfalls verschiedenen Säuren gelöst. Wurde viel Säure verwendet, so muß in einem Platintiegel zur Trockne eingedampft werden. Der Rückstand wird mit ungefähr 10 ml destilliertem Wasser und einem Tropfen Salzsäure 1:1 aufgenommen. Man legt dann wie beschrieben etwa 10 ml gepufferte Farbstofflösung vor, gibt tropfenweise die Analysenlösung hinzu, versetzt gemäß dem Schema Tab. 2 mit den weiteren Reagentien und beobachtet die auftretenden Farbänderungen.

Als Beispiel für eine Spurenanalyse sei die halbquantitative Schnellprüfung von destilliertem Wasser genannt.

Im Bereich von etwa 0,05—0,2 DH° läßt sich direkt durch visuellen Vergleich die Resthärte schätzen. Spuren von Schwermetallen geben sich durch die Farbänderung nach Zugabe von Kaliumcyanid- und Carbaminatlösungen zu erkennen.

Zur Durchführung werden 90 ml des Kondensates in einen Schüttelzylinder eingefüllt, mit 10 ml Pufferlösung 2a) versetzt und durchgemischt. Zu der gepufferten Lösung gibt man 0,5 ml Farbstofflösung 1a), schüttelt um und beurteilt das Wasser gegebenenfalls mit Vergleichslösungen nach dem entstandenen Farbton. Die Unterscheidung zwischen Resthärte und Schwermetallspuren erfolgt durch Versetzen mit Kaliumcyanid- und Carbaminatlösung, vgl. Tab. 1 und 2 (S. 117 u. 119).

Schlußbemerkungen

Mit dem beschriebenen qualitativen Analysenverfahren wurden von uns zunächst speziell Metallspiegel untersucht. Inzwischen haben wir die Anwendung auch auf andere Analysen mit Erfolg ausgedehnt, besonders wenn nur sehr geringe Substanzmengen verfügbar waren.

Liegen komplexe Gemische vor, so muß allerdings vielfach ein Trennverfahren eingeschaltet werden, wenn völlig eindeutige Ergebnisse erhalten werden sollen. Eine nähere Beschreibung solcher bekannter Verfahren erübrigt sich hier; es kommen z. B. in Betracht Ausschütteln mit verschiedenen Diäthyldithiocarbaminaten in organischen Lösungsmitteln, die Ring-Methode nach Weisz usw. Die Methoden müssen den jeweils vorliegenden Verhältnissen angepaßt werden. Wir sehen den Vorteil des beschriebenen Verfahrens vor allem darin, daß mit wenigen Reagentien ohne mikroanalytische Geräte recht schnell wesentliche Ergebnisse erhalten werden können.

Zusammenfassung

Ein Verfahren zur qualitativen mikrochemischen Kationenanalyse wird beschrieben. Durch Kombination der Reaktionen von Metallindicatoren — besonders Eriochromschwarz T — mit Metall-Ionen und bekannten Komplexbildungsreaktionen wird ein Analysenschema angegeben, in dem der empfindliche Nachweis in wäßriger Lösung durch Beobachtung von Farbänderungen erfolgt. Die erforderlichen Substanzmengen liegen im μg-Bereich. Besondere apparative Hilfsmittel und mikrochemische Geräte werden nicht benötigt. Das Verfahren gestattet auch halbquantitative Angaben.

Literatur

[1] Alten, F., B. Wandrowski u. E. Hille: Angew. Chem. **48**, 273 (1935); vgl. diese Z. **105**, 130 (1936). — [2] Eegriwe, E.: diese Z. **76**, 438 (1929). — [3] Flaschka, H.: Über die Verwendung von Komplexon in der Maßanalyse. Fortschr. chem. Forsch. **3**, 253—308 (1955). — [4] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Die Chem. Analyse, Bd. 45, Stuttgart: Ferdinand Enke. — [5] Werner, O.: diese Z. **121**, 385 (1941).

Dr. W. Berger, Hamburg-Altona, Grünebergstr. 11

Aus dem Laboratorium der Metallhütte Mark A.G., Hamburg-Wilhelmsburg

Chelatometrie. XII*

Entametrische Manganbestimmungen

Von

PETER WEHBER

(Eingegangen am 17. September 1956)

Mangan(II)-Ionen können nach FLASCHKA[1, 2] mit Äthylendiamintetraessigsäure(EDTA)-lösung gegen Eriochromschwarz T als Indicator direkt bestimmt werden. Dazu ist es erforderlich, daß der auf p_H 10 gepufferten Lösung ein Reduktionsmittel sowie ein Hilfskomplexbildner zugesetzt wird. Das Reduktionsmittel, Hydroxylamin oder Ascorbinsäure, verhindert den oxydativen Angriff höherer Manganoxydhydrate auf Eriochromschwarz T. Der Hilfskomplexbildner vermeidet das Ausfallen von Mangan(II)-hydroxyd. Hierfür läßt sich, wie FLASCHKA zeigte, Tartrat benutzen. Bei 20° C vermag EDTA leider dem verhältnismäßig festen Mangan(II)-Tartratokomplex die Metall-Ionen nur langsam zu entziehen. Deshalb muß man sich durch eine Folge verfrühter Farbumschläge langsam zum Titrationsendpunkt schleppen lassen. Dieses Schleppen des Indicatorumschlages läßt sich in heißer Lösung vermeiden. Trotzdem verursachen große Tartratmengen nach SCHWARZENBACH[5] schlechte Endpunkte. Aus diesem Grunde gibt SCHWARZENBACH[5] offensichtlich der Substitutionstitration von Mangan(II)-Ionen den Vorzug.

Nach PŘIBIL[3, 4] kann Tartrat auch durch den Hilfskomplexbildner Triäthanolamin ersetzt werden.

Da Mangan(II)-hydroxyd aus einer 10^{-2} m Lösung erst oberhalb p_H 8,3—8,5 ausfällt, ist es jedoch viel näherliegend und einfacher, den stark schwächenden Einfluß von Hilfskomplexbildnern auszuschließen[6] und in einer auf $p_H \sim 8$ gepufferten Lösung zu arbeiten. Die dadurch bedingte Stabilitätsminderung des Mn(II)-EDTA-Chelates von 2 log K'-Einheiten[7] (p_H 8 gegenüber p_H 10) ist nur gering. Stellt man also in der Lösung ein Konzentrationsverhältnis von 0,1 m NH_3 zu 1 m NH_4Cl ($p_H = pK_A + \log {}^1/_{10} = 9{,}3 - 1 = 8{,}3$) her, so fällt kein Mangan(II)-hydroxyd. Setzt man die Ammonium-Ionen als NH_4F oder $(NH_4)_2SO_4$ zu, so wirken die Anionen gleichzeitig maskierend. So können z. B. Magnesium-Ionen als Fluorid und Barium-Ionen durch Sulfat getarnt werden. Da die Oxydhydrate der nächst höheren Oxydationsstufen des Mangans noch schwerer löslich sind und deshalb leichter ausfallen, ist durch ein

* Mitteilung XI dieser Reihe: diese Z. **153**, 324 (1956).

Reduktionsmittel der Oxydation durch den Luftsauerstoff entgegenzuwirken. Bei dieser einfachen Arbeitsweise ist es möglich, selbst höhere Konzentrationen an Mangan(II)-Ionen sicher in Lösung zu halten. Somit lassen sich Mangan(II)-Ionen bei Zimmertemperatur mit gut erkennbaren Indicatorumschlägen entametrisch titrieren. Im folgenden werden Arbeitsweisen mit den beiden p_M-Indicatoren Eriochromschwarz T und Eriochromrot B[8] beschrieben.

Experimentelles

Indicatoren. a) 1 Gew.-Teil Eriochromschwarz T mit 100 Gew.-Teilen NaCl innig gemischt. — b) 1 Gew.-Teil Eriochromrot B (Geigy) mit 100 Gew.-Teilen NaCl innig gemischt. — Für eine Titration verwendet man 70 mg des Gemisches a oder b und setzt bei b noch 1 Tropfen einer 0,1%igen wäßrigen Eriogrün B (Geigy)-Lösung zu[8].

Arbeitsweise. Zu 80—100 ml schwach saurer Mangan(II)-salzlösung werden 50 mg Ascorbinsäure (DAB 6) sowie 0,5—0,7 g NH_4Cl *oder* NH_4F gegeben. Dann setzt man 2—3 ml 10%ige NH_3-Lösung und Indicatormischung a oder b zu und titriert bei 18° C mit 0,1 m EDTA-Lösung. Der reversible Farbwechsel erfolgt a) von Rot nach Blau, b) von Rot nach Grünlichgelb.

Beleganalysen. Eine ~ 0,1 m Mangan(II)-sulfat-Lösung wurde aus einer $MnSO_4 + 4H_2O$-Einwaage (22,305 g) bereitet. Nach dem Lösen in dest. Wasser setzte man etwas konz. Schwefelsäure zu und füllte zu 1 l auf. Die Einstellung gegen 0,1 m EDTA-Lösung erfolgte unter Verwendung von 25 ml-Büretten mit 0,05 ml-Teilung nach Flaschka[1, 2]. Tab. 1 zeigt die Titrationsergebnisse.

Störungen. Mit Eriochromrot B als Indicator wurden einige Störungsmöglichkeiten untersucht. Während sich kleinere Magnesium-Ionenkonzentrationen (10 mg Mg^{2+}) mit NH_4F tarnen ließen, erhielt ich bei

Tabelle 1

mg Mn			Arbeitsbedingungen
gegeben	gefunden	Differenz	
5,5	5,5	0,0	Eriochromschwarz T, NH_4Cl
12,4	12,5	+ 0,1	„ „
33,0	33,1	+ 0,1	„ „
9,6	9,8	+ 0,2	„ NH_4F
17,9	18,0	+ 0,1	„ „
54,9	55,1	+ 0,2	„ „
8,2	8,3	+ 0,1	Eriochromrot B, NH_4Cl
13,7	13,7	0,0	„ „
27,5	27,6	+ 0,1	„ „
54,9	54,9	0,0	„ „
5,5	5,6	+ 0,1	„ NH_4F
11,0	11,0	0,0	„ „
19,2	19,2	0,0	„ „
27,5	27,6	+ 0,1	„ „
43,9	44,2	+ 0,3	„ „
54,9	54,8	— 0,1	„ „
54,9	54,8	— 0,1	„ „
54,9	54,9	0,0	„ „

der analogen Maskierung von 20 mg Ca^{2+} erhebliche Unterbefunde an Mn^{2+}. Barium-Ionen wurden mit $(NH_4)_2SO_4$ als Bariumsulfat gefällt. 550 mg Ba^{2+}-Ionen waren so komplexometrisch völlig inaktiv. Kupfer(II)-Ionen sind mit KCN zu tarnen. Über weitere Maskierungsmöglichkeiten unterrichten die Arbeiten von Flaschka[1, 2] und Přibil[3].

Zusammenfassung

Mangan(II)-Ionen lassen sich unter Vermeidung eines schwächenden Hilfskomplexbildners im Ammoniak-Ammoniumionen-Puffer ($p_H \sim 8$) mit 0,1 m Äthylendiamintetraessigsäure(EDTA)-lösung bei 18° C titrieren. Als p_M-Indicatoren sind Eriochromschwarz T und Eriochromrot B (Geigy) gut geeignet.

Herrn W. Johannsen, dem Laboratoriumsleiter der Metallhütte Mark A.G., danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

[1] Flaschka, H.: Chemist-Analyst **42**, 56 (1953); vgl. diese Z. **143**, 217 (1954). — [2] Flaschka, H., u. A. M. Amin: Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 414; vgl. diese Z. **143**, 217 (1954). — [3] Přibil, R.: Chem. Listy **48**, 382; Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 465 (1954); vgl. diese Z. **147**, 54 (1955). — [4] Přibil, R.: Komplexometrie, S. 26. Chemapol-Broschüre, Prag 1954. — [5] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, S. 63. Stuttgart: Enke 1955. — [6] Wehber, P.: diese Z. **149**, 419 (1956). — [7] Wehber, P.: diese Z. **153**, 249 (1956). — [8] Wehber, P.: diese Z. **153**, 253 (1956).

P. Wehber, Kiel, Lantziusstr. 13

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. H. de Laffolie[1] berichtet über *die Nachweisgrenze in der Spektralanalyse*, die er dadurch definiert, daß die empfindlichste Linie des nachzuweisenden Elements im Untergrund verschwindet. Hierfür sind die Körnigkeitsstreuung und die Gradation maßgebend. Aus beiden Größen berechnet der Verf. für eine Reihe in der Spektrochemie häufig angewendeter Emulsionen bei den Wellenlängen 4300 Å, 3500 Å und 2800 Å das Intensitätsverhältnis von Linie zu Untergrund, bei dem die Linie gerade noch aus dem Untergrund hervortritt.

J. van Calker

Zur spektrochemischen Spurenanalyse ohne chemische Vorbehandlung liefert N. W. H. Addink[2] einen Beitrag. Der Gleichstrombogen eignet sich zur Spurenanalyse am besten. Entnimmt man unter bestimmten, konstant gehaltenen Bedingungen das Licht zur Analyse nicht der Mitte der Bogensäule (Methode A),

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 304—310. Univ. Münster.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 299—303. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Holland).

sondern das von Stellen höherer Temperatur, das sogenannte Anoden- und Kathodenlicht (Methode B), so findet man höhere Intensitäten. Wegen der Proportionalität zwischen Intensität und Konzentration erreicht man dadurch eine Erniedrigung der unteren Nachweisgrenze des betreffenden Elementes. Durch Änderung der Bogenatmosphäre kann man die Temperatur steigern bzw. die Verweilzeit der Atome im Bogen vergrößern und damit die Erfassungsgrenze weiter herabsetzen. Dies gilt besonders für Elemente mit großer Anregungsenergie. Für die Erfassungsgrenzen K_e und Q_e der spektrochemischen Methoden A und B gilt folgende Beziehung: $\log \frac{K_e}{Q_e} = 0{,}51 \cdot 10^4 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) E_i$. Für eine Temperatur der Bogensäule von z. B. 4500° K ergibt sich daraus eine Temperatur der Elektrodenschichten von 5700° K. Experimentell wurde für Elemente mit einer Ionisierungsspannung: $E_i \geqq 7\,eV$ die Beziehung: $\log \frac{K_e}{Q_e} = 0{,}24\, E_i - 0{,}64$ gefunden. Bei der Methode B wird gegenüber der Methode A die Temperatur des Bogens durch den Hauptbestandteil der zu analysierenden Probe beeinflußt und damit die Genauigkeit herabgesetzt. Es ist deshalb günstig, nach dem Additionsverfahren zu arbeiten. Zur Analyse bringt man im allgemeinen 5 oder 10 mg Substanz auf die Anode. Hat man nur sehr wenig Substanz zur Verfügung, dann kann man auch mit Bruchteilen eines Milligramms befriedigende Analysen durchführen. Lösungen lassen sich in derselben Weise analysieren. Dazu dampft man auf speziell bearbeiteten Graphitelektroden ein bestimmtes Volumen (z. B. 0,1 ml) zur Trockne und verdampft die Substanz. — Eine Tabelle im Original stellt für eine Anzahl von Elementen die Erfassungsgrenzen der spektrochemischen Methoden A und B und die mikrochemischer Methoden gegenüber. H. Specker

W. Seith und W. Gremm[1] behandeln den *spektralanalytischen Spurennachweis nach Anreicherung durch innere Elektrolyse.* Es wird die Bestimmung kleiner Mengen Pb bis zu 0,0001% herab in Fe behandelt, die wegen des Linienreichtums des Eisens wichtig ist. Nach Lösen der Probe in 10 ml Salzsäure (1:1) erfolgt die Zementation auf einem Cadmiumstab unter Zusatz von Ammoniumchlorid, Na-Acetat, Hydroxylaminchlorhydrat und Gelatine. Außerdem wird Sn als Bezugselement zugesetzt, welches mit dem Pb gleichmäßig abgeschieden wird. Die Anregung erfolgt im Feussner-Funken mit spitzer Kohlegegenelektrode, unter der der horizontal liegende Cd-Stab gedreht wird. Der mittlere Fehler der in üblicher Weise über Eichkurven ausgewerteten Analyse liegt bei $\pm 9\%$ des Analysenwertes.

E. Preuss[2] berichtet über Arbeiten *zur Spektralanalyse kleiner Substanzmengen,* die sich aus der Aufgabe, bei der Untersuchung eines Meteoriten sehr kleine Mineralkörnchen von Nickeleisen, Troilit und Olivin zu analysieren, ergaben. Er wendet hierbei die Kathodenschichtmethode an und befaßt sich zunächst mit der Emissionsverteilung der Metalle je nach ihren Ionisierungsspannungen in den verschiedenen Bereichen des Bogens. Besonders wichtig erweist sich die Beachtung der Selbstabsorption, die der Verf. durch die Abweichungen der Intensitätsverhältnisse von Multipletts vom theoretischen Wert berücksichtigen kann.

K. Pfeilsticker[3] beschreibt *eine spektrochemische Methode zur Mikrobestimmung des Bleis in biologischem Material* und gibt dabei eine Fülle interessanter Hinweise zur mikrochemischen Experimentiertechnik, die sich hier mit der spektralanalytischen Praxis wechselseitig in vorbildlicher Weise ergänzt. Das Verfahren beruht

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 339—342. Univ. Münster.
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 382—392. Univ. München.
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 319—333. Chem. Unters.Amt d. Stadt Stuttgart.

auf einer Anreicherung des Bleis in der Asche des biologischen Materials. Als Reagens dient hierbei eine Kombination der organischen Schwermetallfällungsmittel Pyrrolidindithiocarbaminat, 8-Hydroxychinolin und Anthranilsäure, die in Acetat-Phtalat-Puffer von p_H 4,8 gelöst sind. Die Begleitstoffe Na, K, Ca, Mg und P können aus der Asche extrahiert werden, während Blei und andere Schwermetalle ungelöst zurückbleiben. Die angereicherte Asche wird mit der vom Verf. schon früher beschriebenen Haftlösung nach Zusatz von Indium als Bezugselement auf Aluminium-Elektroden eingetrocknet und im hochfrequenzgezündeten Abreißbogen bei 220 V und 10 Ω Vorwiderstand angeregt. Die Pb-Bestimmung erfolgt mit der Pb-Linie 4057,8 Å und der In-Referenzlinie 3258,6 Å. 2 ml Blut genügen für eine Doppelbestimmung bei einem Bleigehalt von 20 μg in 100 ml. Die Arbeit enthält eine ausführliche Beschreibung des Arbeitsganges mit wichtigen Einzelheiten und praktischen Hinweisen.

In einer Untersuchung *zur Genauigkeit der Glimmschichtmethode (cathode arc layer)* befaßt sich G. Holdt[1] mit der spektrochemischen Fehlerquelle, die durch schiefen Abbrand der Kathodenkohle in der Bogenstrecke entsteht. Er kann die Intensitätsschwankungen der Linien und des Untergrundes dadurch wesentlich vermindern, daß die Kathode mit 100 U/min rotiert, wodurch letzten Endes eine Steigerung der Analysengenauigkeit ermöglicht wird. J. van Calker

Flammenphotometrie. J. Fischer und A. Doiwa[2] geben einen Überblick über *das Problem der Partner bei der Flammenspektrometrie*, wobei sie zunächst einmal zwischen sekundären Störungen, wie mangelndem Auflösungsvermögen der Apparatur oder Veränderung der Ansauggeschwindigkeit, und den echten Störungen der Partner, die im wesentlichen durch Veränderung der Bedingungen in der Flamme hervorgerufen werden, unterscheiden. Die erste Gruppe von Störungen läßt sich durch eine geeignete Apparatur umgehen. Die zweite Gruppe wird von den Verff. diskutiert. Als einziges störendes Anion haben sie das Phosphat-Ion festgestellt, dessen Anwesenheit die Emission der übrigen Elemente herabsetzt. Die Ursache wird in der höheren Dissoziationsenergie der Phosphatsalze vermutet. Bei den Kationen geben sie als Faustregel an, daß nicht selbst emittierende Kationen die Emission der übrigen Elemente verringern, während die selbst emittierenden erhöhend wirken. In diese zweite Gruppe gehören ebenfalls Störungen, die durch die Eigenemission des Brennergases verursacht werden. Außerdem wird für den speziellen Fall der Rubidium- und Caesiumbestimmung berichtet, daß die Störungen durch andere Alkalien mit fallender Temperatur kleiner werden. Ebenso wirkt in diesem Fall eine Erhöhung der Rubidium- bzw. Caesiumkonzentration. Bei Lithium liegen die Verhältnisse umgekehrt. Hier setzt eine Verringerung der Lithiumkonzentration die Störanfälligkeit herab. Ohne im einzelnen die Fälle zu erörtern, führen die Verff. die Abhängigkeit der Dissoziation und Ionisation von der Temperatur und die Konzentrationsverhältnisse in der Probe zur Deutung der Störeffekte an.

J. H. Edgerton, H. G. Davis, L. C. Henley und M. T. Kelley[3] haben zum Beckman-Spektralphotometer ein *Filtersystem* gebaut, *um die Abgase aus dem Brennergehäuse von radioaktivem Staub zu reinigen.* Dazu wird von einem gesondert

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 311—318. Max-Planck-Institut f. Metallforsch., Stuttgart.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 353—361. Univ. und Metallges. AG, Frankfurt/Main.

[3] Analyt. Chemistry **28**, 557 (1956). Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn.

montierten Ventilator die Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeitvon ~ 36 m/sec aus dem Gehäuse abgesaugt und durch ein Rohrsystem über ein spezielles Filter der Fa. A. D. Little, Inc. in den Abzug geleitet[1]. Bei Benutzung des Filters konnte im Brennergehäuse und hinter dem Filter keine Radioaktivität mehr festgestellt werden. Das Filter muß ausgetauscht werden, wenn die Strömungsgeschwindigkeit unter 24 m/sec absinkt oder wenn die aufgesammelten radioaktiven Teilchen am Ort des Flammenphotometers eine Strahlung von mehr als 7,5 mr verursachen. Es wird besonders darauf hingewiesen, daß bei Anschluß eines solchen Filters neue Eichkurven aufgenommen werden müssen.

I. MacIntyre und J. E. S. Bradley[2] berichten in einer kurzen Notiz über ein selbst zusammengestelltes Flammenphotometer, mit dem sie *Calciumbestimmungen in biologischen Flüssigkeiten* durchführten. Die Substanz wird in einer Luft-Acetylenflamme angeregt und das Licht durch einen Hilger-Quarzmonochromator D 222 zerlegt. Die Intensität wird mit einem EMI-Multiplier, Typ 6256, gemessen, dessen Strom von einem empfindlichen Galvanometer (180 mm Ausschlag/μA) angezeigt wird. Bemerkenswert ist, daß die Möglichkeit besteht, im Meßkreis mit verschiedenen Zeitkonstanten zu arbeiten, und daß die lange Anlaufzeit bei großen Zeitkonstanten dadurch umgangen wird, daß der Kondensator vor Beginn der Analyse auf ungefähr die zu erwartende Spannung aufgeladen wird. F. Rosendahl

Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie. L. J. Sullivan, J. R. Lotz und Ch. B. Willingham[3] haben Retentionsvolumina von 17 isomeren Hexenen und 5 Hexanen als Standardwerte für die Gaschromatographie angegeben. Die Werte sind auf eine Temperatur von 20° C und auf eine Strömungsgeschwindigkeit von 27 ml/min Stickstoff als Trägergas bezogen. n-Pentan ist als Bezugssubstanz verwendet. Die Werte gelten für Celite-545-Säulen in der Anordnung von H. W. Patton, J. S. Lewis und W. I. Kaye[4], die durch Vergleichssäulen ergänzt ist, und für die Verwendung von Di-n-decylphthalat (I) sowie für Ditetrahydrofurfurylphthalat (II) als flüssiger Phase. Abweichungen von $\pm$ 3% gegenüber den nach A. T. James und A. J. P. Martin[5] berechneten Retentionsvolumina werden auf Fehler in der Packung der Säulen zurückgeführt. An I werden 4—6mal so große Retentionsvolumina wie an II festgestellt. Die Relativwerte gegenüber n-Pentan sind bei I und II fast gleich. Im allgemeinen gehen Retentionsvolumen und Siedepunkt der Probe (10 μl) parallel, nur 3-Methylpentan und n-Hexan bilden an II eine Ausnahme. Die analytische Auswertbarkeit der Befunde besonders bei Überdeckung wird eingehend diskutiert.

A. T. James[6] behandelt die *Gaschromatographie mit flüssiger stationärer Phase* in ähnlicher Weise zusammenfassend, wie dies in einer bereits veröffentlichten Übersicht von A. T. James und A. J. P. Martin[7] geschehen ist[8]. K. Cruse

[1] Little, Inc. Cambridge 42, Mass. „Interim Memorandum Report in Filter Development and Discussion on Availability of Materials." May 19, 1950.

[2] Biochemic. J. **62**, 38 P (1956). Postgrad. Med. School, London (England).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 495—498 (1956). Mellon Inst., Pittsburgh, Pa. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **27**, 170 (1950); vgl. diese Z. **148**, 126 (1955/56).

[5] Analyst **77**, 915 (1952); Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449, 451 (1954).

[6] J. Pharmacy Pharmacol. **8**, 232—240 (1956). Nation. Inst. for Medical Res., London (England).

[7] Chim. analytique **37**, 321 (1955); vgl. diese Z. **152**, 441 (1956).

[8] Vgl. auch A. T. James, Chem. and Ind. **1955**, 1446.

L. Gráf, J. Tóth und I. Göncz[1] stellten Untersuchungen über die Faktoren an, welche die chromatographische Bestimmung von Kohlenwasserstoffgasen beeinflussen. Es sollte ein theoretisch richtig und auch mathematisch beschreibbarer Zusammenhang zwischen der Adsorptionsisotherme und der Eluierbarkeit der Gase ermittelt werden. Man leitete die Gasgemische durch eine Adsorptionssäule, die so konstruiert war, daß ein bestimmter Teil des Adsorbens mit dem Gasgemisch vollständig gesättigt werden konnte. Das adsorbierte Gas wurde dann eluiert und seine Zusammensetzung im Interferometer bestimmt. Es konnte so theoretisch und experimentell festgestellt werden, daß bei der chromatographischen Bestimmung von Gasen $U_G(c) = \left(\frac{V_{\max}}{m_a}\right)_c$ sich mit der Konzentration nach der Gleichung $U_G(c) = a'(c) + v$ ändert. Die Änderung des U_G-Wertes mit der Menge der Gasprobe, oder mit der Konzentration des betreffenden Gases entspricht der Gleichung $U_G = \frac{V_{\max}}{m_A}$. Aus dem U_G-Wert einer bestimmten Art und Menge eines Gases kann auf die Adsorptionsfähigkeit des Adsorbens geschlossen werden. In den Gleichungen bedeuten: $V_{\max}$ das Volumen des Eluiergases in Millilitern, bei welchem das adsorbierte Gas in maximaler Konzentration das Adsorbens verläßt, m_a das Gewicht des Adsorbens, aus welchem das Gas mit konstanter Gleichgewichtskonzentration ($c_{\max} = c$) eluiert wird, $a'(c)$ den Differenzialquotienten der Isotherme des betreffenden Gases, v den freien Kolonnenraum, m_A das Gesamtgewicht des Adsorbens.

J. Plank

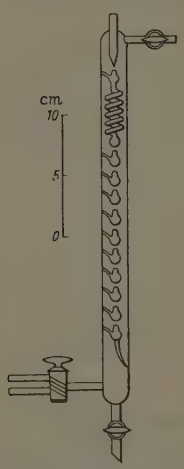


Abb. 1. Spiraltropfrohr nach Peters mit einer Spirale und 10 Tropfstellen

A. D. Davis und G. A. Howard[2] haben die gaschromatographische Analyse durch Einführen eines *Thermistors* an der Stelle eines Hitzedraht-Katharometers verbessert. Es wird ein Thermistor des Anemometertyps verwendet, der in den Ausgang der Säule eingebaut und in einen Zweig einer Wheatstone-Brücke eingeschaltet ist. Säule und Thermistor müssen auf gleicher Temperatur, die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases sorgfältig konstant gehalten werden. Thermische Äquilibrierung ist abzuwarten. Die Anzeige der Änderung des Brückenzweigs mit dem Thermistor hängt empfindlich von dessen Entfernung von der Ausströmöffnung der Säule ab. Bei Austritt von 1 mg n-Amylalkohol bei 170° C mit Stickstoff wird bei günstiger Stellung des Thermistors eine Elutionsspitze von etwa 5 mV beobachtet. Sie ist noch höher, wenn Wasserstoff oder Helium als Trägergas verwendet werden.

K. Cruse

Die Mikrogasanalyse mittels Spiraltropfrohr und unter Verwendung des Gegenstromprinzips wird von K. Peters[3] beschrieben. In dem Rohr in Abb. 1 wird unten seitlich die zu untersuchende Gasprobe mit meßbarer Strömungsgeschwindigkeit eingeführt, während von oben aus einer Mikrobürette Absorptionsflüssigkeit zutropft, die mit einem Indicator angefärbt ist. Sind Gasströmung und

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 113—118 (1956) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Mineralölgewerkschaft, Nagykanizsa (Ungarn).

[2] Chem. and Ind. **1956**, R 25–R 26. Brewing Ind. Res. Found., Nutfield, Surr. (Engl.).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1023—1030. Techn. Hochschule, Wien.

Tropfgeschwindigkeit der Absorptionslösung richtig auf einander eingestellt, so wird ein die ganze Tropfstrecke passierender Tropfen unten gerade vollkommen entfärbt bzw. umgefärbt erscheinen. Aus diesen Bedingungen wird der Gehalt ermittelt. — Da die Absorptionsgeschwindigkeit wesentlich von Diffusionsvorgängen mitbestimmt ist, wird die Tropfstrecke zweckmäßig durch Tropfspiralen verbessert, an denen jeder Tropfen als Film mit großer Oberfläche abfließt. Abb. 1 zeigt ein Absorptionsrohr mit einer Glasspirale. Es kann auch jeder einzelne Tropfkörper aus einer kleinen Glasspirale bestehen. — Die Vorrichtung eignet sich zur *Bestimmung von Kohlendioxyd in Luft*, auch von Kohlenoxyd (nach Oxydation mit überhitztem Kupferoxyd) und von Schwefeldioxyd, sowie zur Bestimmung von Schwefel in Brenngasen, wenn der Schwefel mit Sauerstoff oxydiert und das entstandene Kondenswasser der Absorptionsflüssigkeit zugeführt wird, die entgegenströmt. Bis zu 0,0003 mg SO_2/l werden quantitativ erfaßt, Kohlendioxyd wird auf weniger als 1 Relativprozent genau ermittelt. K. Cruse

Ionenaustausch. Eine Übersicht über die *Anwendung des Ionenaustausches in der Mikroanalyse* gibt E. Abrahamczik[1]. — Außer dem „Eintrag"- (batch) und Säulenverfahren hat Verf. die „Austauschdialyse" für die Reaktion zwischen Suspensionen und Austauschern (AT) entwickelt. Hierbei werden zwei durch eine großflächige Membran getrennte schmale Räume mit der Suspension bzw. dem in Wasser aufgeschlämmten AT-Material gefüllt. Nach der sich schnell vollziehenden Reaktion zwischen Suspension und AT können die nicht miteinander verunreinigten Inhalte der beiden Kammern analysiert werden. — Die Abmessungen der Säulen liegen meist bei 6 mm ⌀ (optimal). Die Länge richtet sich nach der Kapazität des AT und der zu analysierenden Menge. Das Verhältnis von Durchmesser zu Höhe soll 1 : 10 sein. Als Säulenform empfiehlt Verf. die von R. Klement[2] angegebene. In den leeren Raum oberhalb des AT sollte ein Verdrängungskörper eingebracht werden. — Die Teilchengröße der AT für die Mikroanalyse soll unter 0,3 mm (50—100 mesh) liegen. — Zur Reinigung der AT wird mit Erfolg die Elektrodialyse herangezogen[3]. Drei Zellen sind durch Membranen oder dichte Frittenplatten voneinander getrennt. Die äußeren Zellen enthalten je eine Elektrode und Zu- und Ableitungen für Spülwasser. In die mittlere Zelle kommt der in Wasser aufgeschlämmte AT. Nach einigen Stunden, während der man die Spannung allmählich auf 220 Volt steigert, ist der AT gereinigt. — Die Durchlaufgeschwindigkeit bei 6 mm Säulendurchmesser beträgt meistens 3—5 ml/min. — Zur Elution kann ebenfalls die Elektrodialyse dienen. Hierbei bildet die Mittelkammer eine senkrecht stehende Säule (Querschnitt etwa 5×5 mm), getrennt durch seitliche Pergamentmembranen von den beiden 5×2 mm im Querschnitt betragenden seitlichen Elektrodenkammern. Während der Beladung sind diese leer, bei der Elution sind sie mit Wasser gefüllt. Das Spülwasser wird aus den Elektrodenkammern in je einen Verdampfungskolben geleitet, verdampft und nach Kondensation im Kreislauf in die Elektrodenkammer zurückgeführt. Man erhält Kationen und Anionen (ohne die flüchtigen) getrennt und ohne den Ballast des Regeneriermittels. Auch Mischbetten können elektrodialytisch regeneriert werden. — Einige Hinweise auf Anwendungsbeispiele des Ionenaustausches in der Mikroanalyse (und bei präparativen Mikroarbeiten) beschließen den Aufsatz. R. Klement

O.-E. Schultz[4] behandelt in einer Übersicht u. a. Anwendungen der Ionenaustauscher in der anorganischen qualitativen und quantitativen Analyse von

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 651—662. BASF, Ludwigshafen.
[2] Diese Z. **136**, 17 (1952).
[3] DP 919 884.
[4] J. Pharmacy Pharmacol. 8, 382—396 (1956). Univ. Kiel.

Kationen und Anionen, dann zur Bestimmung der Acetylgruppe, zum Austausch von Aldehyden und Ketonen, zur Bestimmung der Alkaloide, Glucoside, der reduzierenden Zucker, Lokalanaesthetica, der sympathicomimetischen Amine und Antihistamine sowie der Aminosäuren, Vitamine und Antibiotica (108 Literaturzitate).

A. Kurtenacker

Über die Genauigkeit des Ionenaustauschverfahrens zur Bestimmung des Titers von Laugen berichtet Ju. G. Titova[1]. Ausgehend von der Tatsache, daß Alkalisalze der Oxalsäure leichter rein darzustellen sind als die Oxalsäure selbst, ließ Verfasserin aliquote Lösungsmengen neutraler Salze (oxalsaures Natrium und Ammonium, Ammoniumsulfat, Kochsalz, Kupfersulfat) durch eine Säule mit „SBS" (synthetischem Ionenaustauschharz) in dessen Wasserstofform tropfen; das Säulchen wurde 3—4 mal nachgewaschen und das gesamte Filtrat, das jetzt Oxal-, Schwefel- oder Salzsäure enthielt, mit der Lauge titriert, deren Titer zu bestimmen war (Indicatoren: Phenolphthalein und Methylorange). Die derart erhaltenen Titerstellungen ergaben sehr befriedigende Resultate, z. B. wurden bei der Titerstellung einer Natronlauge mit $Na_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, NaCl, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Resultate erhalten, bei denen die Einzelwerte um $\pm$ 0,18% vom Mittelwert abwichen und die mittleren Abweichungen der Resultate 0,05% betrugen.

A. v. Wilpert

Den mikrochemischen Nachweis einiger Elemente durch Ionenaustausch beschreibt Hidétaké Kakihana[2]. Zu dem bereits früher mitgeteilten *Kobaltnachweis*[3] macht Verf. einige Angaben über die Erfassungsgrenze (0,16 μg) und die Grenzkonzentration ($1 : 1{,}3 \cdot 10^5$) sowie über den Einfluß von Begleitmetallen. — Für den *Nachweis von Chromat* werden im wesentlichen die früher[4] gemachten Angaben wiederholt. — Zum *Nachweis von Germanium* wird ein niedrig vernetzter Anionenaustauscher (Dowex 1 X-1, Amberlite IRA-411) mit Hämatoxylin beladen (2%ige alkoholische Lösung, versetzt mit 20 ml Wasser und 25 ml 0,1 n HCl). Die gewaschenen und getrockneten Austauscherperlen von gelber Farbe werden in die Probelösung gelegt und nehmen eine braune bis rotviolette Farbe an (Erfassungsgrenze 0,005 μg, Grenzkonzentration $1 : 6 \cdot 10^6$). Arsen, Aluminium, Kupfer, Zink, Cadmium, Blei und Mangan bis zu etwa 10000facher Menge stören nicht. Die störenden Fe^{3+}- und Bi^{3+}-Ionen können durch einen fein gepulverten, stark sauren, hoch vernetzten Kationenaustauscher (Dowex 50 X-10-12, Amberlite IR-120) entfernt werden. Sb^{III} und Sn^{IV} werden abdestilliert.

R. Klement

Papierchromatographie. G. G. Blake[5] weist darauf hin, daß die Kennzeichnung von Zonen in der Papierchromatographie nach der bereits früher angegebenen R.Rf.-Methode[6] mit Hochfrequenz auch ohne vorheriges Befeuchten des Chromatogramms möglich ist, wenn nur die Elektroden direkt an das luftfeuchte Papier angelegt werden. Bei entsprechender Gestaltung der Elektroden (16 cm lange Folien, haarnadelförmig gefaltet und im Abstand von 2 mm) entspricht die Impedanz des „leeren" Streifens dann einem Durchlaß von etwa 10 μA. Bei Zonen von getrennten Ionen treten sehr deutlich höhere Stromstärken auf, so daß den üblichen

[1] Ž. anal. Chim. **11**, 99—101 (1956) [Russisch]. Inst. Nahrungsm.-Ind., Krasnodar.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 682—688. Univ. Nagoya (Japan).

[3] Fujimoto, M.: Bull. chem. Soc. Japan **27**, 48 (1954); vgl. diese Z. **145**, 299 (1955). Siehe dazu insbesondere die Bemerkung des Ref. in Fußnote 1.

[4] Fujimoto, M.: Bull. chem. Soc. Japan **27**, 347 (1954); vgl. diese Z. **149**, 210 (1956).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 329—335 (1956). Univ. Sidney (Australien).

[6] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 562 (1955); vgl. diese Z. **152**, 440 (1956).

Densitogrammen sehr ähnliche Kurven aufgenommen werden können, wenn der Streifen zwischen den Elektroden hindurchgeführt wird. — Der entwickelte neue Zonendetektor wird beschrieben, seine Anwendung an der Trennung von KCl und $CuCl_2$ erläutert. K. Cruse

M. Lederer[1] behandelt in einem Übersichtsartikel *über anorganische Papierchromatographie* zunächst *die chemischen Grundlagen der papierchromatographischen Trennungsvorgänge*. Hierauf wird in Beispielen über einige neue Trennungen und Lösungsmittel berichtet. — *Zur papierchromatographischen Trennung von Selen(IV) und Tellur(IV)*[2] hat Verf. mit Lösungsmittelgemischen aus Butanol einerseits und Salz-, Salpeter-, Bromwasserstoff-, Schwefel- und Phosphorsäure andererseits gearbeitet und kommt zu dem Ergebnis, daß bei Verwendung von Natriumselenit und Natriumtellurit das Selen(IV) immer als das gleiche Ion wandert, während das Tellur(IV) bei hohen Halogenwasserstoffsäurekonzentrationen offenbar nicht in der gleichen Form vorliegt wie bei niederen Halogenwasserstoffsäure- oder Salpetersäurekonzentrationen. Die besten Trennmöglichkeiten für Selen(IV) und Tellur(IV) liegen in salpetersauren oder nur schwach halogenwasserstoffsauren Lösungen; so betragen z. B. die R_f-Werte in mit 1,5n Salpetersäure gesättigtem Butanol für Se^{IV} 0,59 und für Te^{IV} 0,15 in Butanol-1n Salzsäure[2] 0,67 bzw. 0,18. Auch bei der *Papierelektrophorese* konnte der Verf. bei Verwendung von 5%iger Bromwasserstoffsäure als Elektrolyt eine Trennung erhalten. Bei Verwendung von 150 Volt wandert Se^{IV} innerhalb 2 Std nicht, während das Te^{IV} sich 16 mm in Richtung auf die Kathode zu bewegt hat. — *Die quantitative Trennung Rb-Cs und die Herstellung von vollkommen reinem Rubidium* gelingt mit Phenol, das mit 2n Salzsäure gesättigt ist[3]. Die Untersuchung einer sehr großen Zahl anderer Elemente unter den gleichen Bedingungen ergibt, daß nur Ag und Tl, die mit Hilfe anderer chemischer Methoden leicht abtrennbar sind, die gleichen R_f-Werte zeigen wie Rubidium. Die R_f-Werte betragen im einzelnen: Cs^+ 0,52, Rb^+ 0,26, K^+ 0,19, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} Mg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{4+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Th^{IV}, Ti^{IV}, Al^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Seltene Erden, MoO_4^{2-} 0,0, Au^{3+} 0,24, Cu^{2+} 0,025, Bi^{3+} 0,015, Hg^{2+} 0,045, As^{3+} 0,30, Sb^{3+} 0,26, Sn^{2+} 0,28, Fe^{3+} 0,01, Co^{2+} 0,18, Zn^{2+} 0,038, UO_2^{2+} 0,01, Zr^{4+} 0,022, SeO_4^{2-} 0,23 und TeO_4^{2-} 0,06. — In den Lösungsmittelgemischen Butanol-Schwefelsäure-Wasser (100 : 10 : 90) und Butanol-Orthophosphorsäure-Wasser (100 : 20 : 80) bleiben mit Ausnahme von UO_2^{++} alle gewöhnlichen metallischen Ionen in der Zone $R_f = 0$ bis 0,1. Dagegen zeigen Anionen (PO_4^{3-}, ScO_3^{2-}, As^{III}, MoO_4^{2-}) hohe R_f-Werte. *Die Anionen sind daher leicht von den Kationen zu trennen.* K. Brodersen

Nach J. Michal[4] eignet sich eine *Lösung von Quercetin* (1 g in 100 ml Äthanol) *als Sprühreagens in der Papierchromatographie anorganischer Stoffe*. Viele Metalle geben mit dem Reagens auf Papier gelbe bis braune Farbflecke; die Flecke von Fe und V sind grünlich gefärbt, die von Al, Li und Be fluorescieren im UV-Licht. Die Reaktionen mit Cu und Zn zeichnen sich durch hohe Empfindlichkeit aus ($p_D = 6{,}00$, Grenzkonzentration 1 : 1000000). Zu den am wenigsten empfindlichen Reaktionen gehören die Nachweise von Hg, Bi, Li, Mg, In, Pr, Sm ($p_D = 3{,}15$ bis 3,92). Die Flecke auf dem Papier sind sehr beständig; innerhalb von 30 Tagen ist keine Veränderung festzustellen. Die Komplexe mit Cu^{II}, Fe^{III}, Ti^{IV} enthalten auf 1 Atom Metall 2, 3 bzw. 4 Moleküle Quercetin. A. Kurtenacker

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 43—53. Inst. du Radium, Paris.

[2] Siehe auch M. Lederer, Anal. chim. Acta **12**, 146 (1955); vgl. diese Z. **148**, 130 (1955/56).

[3] Steel, A. E.: Nature (London) **173**, 315 (1954); vgl. diese Z. **143**, 220 (1954).

[4] Chem. Listy **50**, 77—80 (1956) [Tschechisch]. Inst. f. Erzforschung, Prag.

Papierelektrophorese. *Über die Mikroelektrophorese* liegt ein zusammenfassendes Referat von H. MICHL[1] mit etwa 100 Literaturangaben vor. Freie Elektrophorese in den Anordnungen von TISELIUS, SVENSSON und ANTWEILER und Zonenelektrophorese, insbesondere die Papierelektrophorese bei niederen und hohen Spannungen, sowie Beispiele für Trennungen meist niedrigmolekularer Ionen werden neben der historischen Entwicklung beider Verfahren behandelt. Auch auf Geräte zur quantitativen Auswertung von Papierpherogrammen wird eingegangen.

L. FRANZ[2] hat beobachtet, daß sich entgegen den Angaben von HANSON-WENZEL[3] für den üblichen Elektrokardiographen ein Batteriegerät — SRW-Einkoffergerät — mit gutem Erfolg zur *Auswertung von Papierelektropherogrammen* verwenden läßt, wenn die Signalspannung einer Photozelle bei Beleuchtung durch das transparente Pherogramm richtig angeschlossen wird. Eine genaue Schaltanweisung hierfür wird gegeben. Man erhält einen gut auswertbaren logarithmischen Linienzug, der bei Gültigkeit des LAMBERT-BEERschen Gesetzes bei Planimetrieren direkt die Eiweißkonzentrationen anzugeben erlaubt.

M. MAKI[4] hat mitgeteilt, daß bei der *Elektrophorese eines Tropfens eisen(III)-haltiger Lösung* auf mit saurer Kaliumrhodanidlösung getränktem Papier aus der Wanderung der Zonen geschlossen werden kann, daß es sich um die Ionen $[Fe(SCN)]^{++}$ und $[Fe(SCN)_2]^{+}$ handelt, die beide der Kathode entgegen wandern, daß aber bei über 1 m Kaliumrhodanidlösung eine Anionbildung erfolgt, da die Wanderung dann in Richtung auf die Anode hin erfolgt[5].

Von J. STERNBERG[6] wurde eine Vorrichtung beschrieben, mit der photometrisch und radioanalytisch *quantitative Auswertungen von Papierpherogrammen* automatisch in kurzer Zeit ausgeführt werden können. Der mit 0,02 ml Serumprobe beschickte Streifen wird (nach 14 Std Elektrolyse) in üblicher Weise mit Amidoschwarz gefärbt (15 min). Überschüssiger Farbstoff wird 3—4mal mit Methanol-Eisessig-Wasser im Gemisch 20 : 9 : 71 bei 85—90° C (je 10 min) entfernt. Nach dem Trocknen wird transparent gemacht und durchleuchtet, während der Streifen automatisch an der Lichtquelle vorbeigezogen wird mit gleichzeitiger Kopplung dieser Bewegung über einen Photomultiplier (20 μA = 2,5 mm) mit dem Papiervorschub eines registrierenden Amperometers. Mittels mechanischer Vorrichtung wird das Diagramm anschließend umgezeichnet (Antilog), so daß die Flächen planimetriert werden können. — Für radioaktive Pherogramme wird die Photozelle durch einen GEIGER-Zähler ersetzt. Die Impulse werden gezählt, verstärkt und über das „ratemeter" auf den gleichen Schreiber gegeben. Die Kopplung der Vorschübe ist zur Steigerung der Empfindlichkeit langsamer eingestellt (7,5 cm je Std), so daß ausreichende „Elutionsspitzen" resultieren. Die erzielbare Empfindlichkeit ist weit größer als bei Messung an eluierten Proben, vor allem wenn die Isotopen ^{131}J oder ^{32}P verwendet werden, und wenn die intensiver gefärbte Papierseite dem Zähler zugekehrt gemessen wird. Die Nachweisgrenze liegt bei 40 Impulsen je Minute, die optimal als Ausschlag von 10 mm erhalten werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 54—70. II. Chem. Univ.-Lab. Wien.
[2] Röntgen- u. Lab.-Praxis **9**, 109—111 (1956). Universitätsklinik, Halle/Saale.
[3] Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete **9**, 409 (1954).
[4] Jap. Analyst **5**, 138—141 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Japan Women's University.
[5] Frühere einschlägige Arbeiten von M. MAKI vgl. diese Z. **152**, 368 (1956).
[6] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 462—473. Univ. Montreal (Canada).

R. E. Hein, R. E. Clegg, T. J. Clark und R. H. McFarland[1] geben eine Anordnung bekannt, mit der in der Tiselius-Apparatur auch mit radioaktiven Isotopen (^{32}P, ^{45}Ca, ^{35}S, ^{14}C) gekennzeichnete Eiweißfraktionen beim Wandern mit einem Zählrohr beobachtet werden können, ohne daß die übliche Analyse sonst gestört wird. In den zwei angegebenen Modifizierungen der Mittelzelle kann verschieden empfindlich gemessen werden, so daß auch schwache β-Strahler wie Ca, S und C mit ausreichender Empfindlichkeit beobachtet werden können. Die Zonenermittlung gelingt sehr scharf. Bereits innerhalb 2 mm Höhenunterschied werden z. B. 90% der Strahlungen einer ^{45}Ca-Probe gefunden. K. Cruse

Hochfrequenztitrationen. R. Hara und Ph. W. West[2] haben in Fortsetzung früherer Arbeiten[3] die Hochfrequenztitration auch zur *Untersuchung der Chelatbildung Seltener Erden* (La, Ce^{III}, Nd, Pr als Nitrat, Gd als Bromat) mit Äthylendiamintetraessigsäure herangezogen. Wird Probelösung zu überschüssiger Versene-Lösung (10^{-4} m) gegeben, so kann die freigelegte Säure mit 0,01 n Natronlauge titriert werden. Mit dem Oscillometer V werden hierbei ausgezeichnete, dem Gehalt an Seltenen Erden äquivalente Knickpunkte erhalten. Auch die direkte Titration Seltener Erden mit Versene-Lösung ist gut auswertbar. Wird zuvor mit 0,1 n Natronlauge auf den p_H-Wert 10 eingestellt, so werden zwei Knickpunkte erhalten, der zweite erst bei vollendeter Hydrolyse, d. h. also bei zu hohem Reagensverbrauch. Zuverlässigste Ergebnisse werden in mit Acetatpuffer von p_H 5,3 versetzter Lösung gewonnen. Der Titrierfehler liegt bei höchstens 0,5%. Höhere Salzgehalte bedingen eine Abnahme der Titrierempfindlichkeit. In 1/3000m Lösungen der Seltenen Erden soll der Gehalt an Fremdsalzen bei der gewählten Meßanordnung nicht größer als 1/2000 m sein.

An Hochfrequenztitrationen von Dicarbonsäuren in nichtwäßrigen Lösungsmitteln hat M. Masui[4] eingehend die Abhängigkeit des Titrationskurvenbildes von der DK des Lösungsmittels untersucht und festgestellt, daß oft auftretende N-förmige Kurven mit dem Abstand der Carboxylgruppen im Molekül in engem Zusammenhang stehen, da dieser auch verantwortlich dafür ist, bis zu welcher Grenze N-förmige Kurven auftreten. Der Effekt tritt bevorzugt in Lösungsmitteln niederer DK auf. Die Ergebnisse sind an Titrationen von über 20 Dicarbonsäuren in Methanol, Äthanol, Dioxan, Benzol und deren Gemischen auch quantitativ belegt. K. Cruse

Polarographie. *Um oscillographische Polarogramme auch an festen Elektroden* (visuell) aufnehmen zu können, ergänzt I. I. Capiv[5] den kathodischen Oscillographen durch einen einfachen polarographischen Zusatz, eine elektrische Birne, die im Gebiet der negativen Netzspannungen arbeitet und den Anodenstrom partiell unterbricht, so daß das Elektrolysiergefäß unterbrochene Impulse empfängt. Während der Unterbrechung der Impulse bleibt die polarographische Zelle kurz geschlossen; eine Unterbrechung der Impulse von 0,15—0.25 (der ganzen Periode) ist ausreichend, und eine Polarisation der festen Elektroden erfolgt nicht. Mit amalgamierten Silberelektroden wurden sodann einige Oscillogramme aufgenommen (von den Kationen Cd, Pb, Cu und den Anionen Br und J) und nach ihrer Form untersucht. A. v. Wilpert

---

[1] Analyt. Chemistry **28**, 544—545 (1956). State College, Manhatten, Kan. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 280—286 (1956). State Univ., Baton Rouge, La. (USA).

[3] Hara, R., und Ph. W. West: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 189 (1955); vgl. diese Z. **150**, 237 (1956).

[4] J. pharmac. Soc. Japan **75**, 1519—1525 (1955) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.-fass. refer.) Univ. Osaka (Japan).

[5] Ž. anal. Chim. **11**, 63—66 (1956) [Russisch]. Polytechn. Inst. Lwow (Lemberg).

J. Doležal[1] untersucht das *polarographische Verhalten verschiedener Metall-Ionen in 0,1 m Äthylendiaminlösung* (en-Lösung) im Anschluß an seine Versuche über das Verhalten von zwei- und dreiwertigem Kobalt in den en-Lösungen[2]. Folgende Ionen geben Stufen von Diffusionscharakter, deren Höhe der Konzentration direkt proportional ist (in Klammer sind die Halbstufenpotentiale in Volt angegeben, gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode): Pb^{2+} (—0,66), Cu^{2+} (—0,50), Cd^{2+} (—0,97), Tl^{+} (—0,52), In^{3+} (—1,075), CrO_4^{2-} (—0,44, —1,11), Co^{2+} (—0,456), Co^{3+} (—0,485), Ni^{2+} (—1,60), Zn^{2+} (—1,58), Mo^{6+} (—1,95), VO^{2+} (—0,37), V^{5+} (—1,50), Te^{4+} (—1,30, —1,46), Pd^{2+} (—0,71). — Die Ionen As^{3+}, As^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, W^{6+}, Se^{4+}, Ga^{3+} geben keine Stufe; Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, Rh^{3+}, Ir^{3+} geben Niederschläge; Ag^{+}, Hg^{2+}, Au^{3+}, Pt^{4+} werden am Quecksilber vom Galvanometernullpunkt an reduziert. — Äthylendiamin kann auf Grund der Untersuchungen als komplexbildendes Reagens vor allem für die Bestimmung von Co neben Ni, bei Zusatz weiterer Komplexbildner wahrscheinlich auch neben Fe, Cu, Mn verwendet werden. Außerdem sind unter anderem Bestimmungen von In neben Zn oder Ga sowie von Te neben Se möglich.

R. Kalvoda[3] beschreibt einen Apparat zur gleichzeitigen Abbildung der oscillographischen Kurven und der waagrechten Achse auf der Mattscheibe des Oscillographen.

L. Molnár und K. Molnárová[4] berichten über *die quantitative oscillographische Polarographie mit Hilfe des Zweistrahlen-Oscillographen.* Das beschriebene Gerät, das mit zwei synchronisierten Tropfelektroden arbeitet, gestattet 4 Möglichkeiten der oscillographischen Polarographie und zwar: 1. die quantitative Bestimmung von Stoffen durch Ausmessung der Einschnitte auf dem Oscillogramm mit Hilfe der waagrechten Achse[5]; 2. die quantitative Bestimmung durch die Endtitrationsmethode, bei welcher das Oscillogramm einer bekannten Lösung des Depolarisators und das Oscillogramm der zu bestimmenden Lösung auf der Mattscheibe abgebildet werden. Man titriert nun mit der bekannten Lösung weiter, bis die Oscillogramme vollkommen zur Deckung kommen[6]. 3. Die genaue und rasche Messung der Depolarisationspotentiale; 4. Die Unterscheidung sehr ähnlicher Oscillogramme und die sichere Feststellung geringer Spuren von Verunreinigungen. — Alle Methoden sind rasch und mit einer Genauigkeit von 3—5% durchführbar.

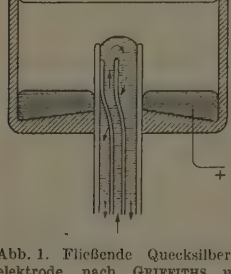


Abb. 1. Fließende Quecksilberelektrode nach Griffiths u. Parker

A. Kurtenacker

V. S. Griffiths und W. J. Parker[7] beschreiben eine *Quecksilberelektrode für die Polarographie*, bei der die Oberfläche des Quecksilbers durch langsam *fließendes Quecksilber* laufend erneuert wird. Entsprechend Abb. 1 wird durch eine mit dem Innenrohr

[1] Chem. Listy **49**, 1237—1240 (1955) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 251—254 (1956). Univ. Prag.

[2] Doležal, J.: Vgl. diese Z. **151**, 449 (1956).

[3] Chem. Listy **49**, 759—762 (1955) [Tschechisch]. Akad. Wiss. Prag.

[4] Chem. Zvesti **10**, 227—234 (1956) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. Bratislava (ČSR).

[5] Kalvoda, R.: Chem. Listy **49**, 759 (1955); vgl. das vorstehende Referat.

[6] Kalvoda, R., und J. Macků: Chem. Listy **48**, 378 (1954); vgl. diese Z. **143**, 283 (1954).

[7] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 194—200 (1956). Battersea Polytechnic, Lond.

von 0,5 mm Durchmesser kommunizierende Rohrleitung Quecksilber aus einer Tropfcapillare so schnell zugegeben, daß es mit ausreichender Geschwindigkeit durch das den Zufluß umgebende äußere Rohr von 2 mm Durchmesser abfließt und sich nicht staut. Befindet sich der obere Rand des Zuflußrohres 1,5 mm unter dem Rand des weiteren, dann werden gut reproduzierbare und gut ausgebildete polarographische Stufen erhalten, wie an Testanalysen von $0{,}5—2 \cdot 10^{-3}$ m Antimonchloridlösungen in 1 n Salzsäure belegt wird. Die Lösungen müssen in üblicher Weise mit Stickstoff von Sauerstoff befreit sein. Die Stufenhöhen bei $E_{1/2} = -0{,}16$ V gegen die 236 cm² große Hg-Bodenelektrode sind der Konzentration linear proportional. — An Bleilösungen wird beobachtet, daß eine Meniscusveränderung erst bei —0,5 V deutlichen Einfluß auf die Stufe gewinnt. Setzt der Hg-Fluß aus, dann steigt die Diffusionsstromstärke mit der Zeit an, und die Stufen gehen in Spitzen über, was auch durch Verlegen des Meniscus in das Innere des Rohres erreicht werden kann. — Die Anordnung ist zur Verwendung in Flußsäure aus Polyäthylen gefertigt. K. Cruse

Die Anwendung der Massenspektroskopie in der analytischen Chemie, und zwar vorzugsweise in der Mikrochemie beschreibt H. Hintenberger[1]. Nach näherer Besprechung der Erzeugung, Ablenkung und des Nachweises der Ionen behandelt der Verf. die Ausführung von Gasanalysen und die Analyse fester Stoffe. Unter anderem wird darauf hingewiesen, daß Gasmengen unter 10^{-8} ml und feste Substanzen von weniger als 10^{-9} g Gewicht noch recht genau quantitativ bestimmt werden können. Eine gute Hilfe ist dabei das Isotopenverdünnungsverfahren. Auf diese Weise läßt sich nach A. V. Grosse, S. G. Hindin und A. D. Kirshenbaum[2] die Elementaranalyse von C, N, S und O ausführen. — Mit Hilfe von angereichertem Uran-235 hat M. G. Inghram[3] den Urangehalt von Meteoren bestimmt. Zu der zu analysierenden Meteorprobe von 1 g wurde eine genau bekannte Menge (etwa 1 μg) Uran-235 gegeben. Aus dem Massenspektrogramm ergab sich, daß etwa 5mal soviel Uran-238 in der Analysenprobe enthalten waren, als in der angereicherten Uran-235-Probe, worin $1 \cdot 10^{-9}$ g Uran-238 festgestellt worden waren. Der U-Gehalt des untersuchten Meteorstückes betrug somit $5 \cdot 10^{-9}$ g Uran. — Auch die Analyse besonders reiner Metalle ist ein dankbares Anwendungsgebiet. In reinstem Uran lassen sich noch leichte Fremdsubstanzen der Massen 7—24 in der Größenordnung von 10^{-10} g feststellen. Reines Blei, reinstes Aluminium und Germanium lassen sich im Hochfrequenzfunken mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrographen auf Verunreinigungen prüfen. Die Nachweisempfindlichkeit der verschiedenen Elemente schwankt zwar auch bei der Massenspektrographie, doch beträgt die Streuung, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der optischen Spektroskopie, im Mittel nur etwa eine Größenordnung.

J. H. Beynon[4] empfiehlt die *Verwendung des Massenspektrometers zur Identifizierung organischer Verbindungen.* Oft ist die Identifizierung aller Mischungsbestandteile einer Probe ein ungewöhnlich schwieriges Problem. Wenn möglich, ist daher das Gemisch vorher möglichst weitgehend in seine Komponenten zu zerlegen. Da aber meist nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen, bedient man sich zur Vortrennung mit Vorteil der Dampfphasenchromatographie. Man benötigt dazu etwa 10 mg Substanz, wobei ein Kp von bis zu 350°C zulässig ist. Ein derartiges Gerät, das der Verf. für die Analyse von Substanzen mit einem Kp bis zu

[1] Mikrochim. Acta **1956**, 71—90. Max-Planck-Inst. f. Chemie, Mainz.

[2] Analyt. Chemistry **21**, 386 (1949); **24**, 584 (1952); vgl. diese Z. **131**, 380 (1950); **138**, 284 (1953).

[3] Ann. Rev. Nucl. Sci. **4**, 81 (1954).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 437—453. I. C. I. Res. Lab., Manchester (England).

130° C benutzt hat, wird eingehender beschrieben. Es ist möglich, damit eine Substanz in bis zu sieben Fraktionen zu zerlegen, die dann nacheinander im Massenspektrometer analysiert werden können. Durch entsprechende Erweiterung der Fraktionensammeleinrichtung lassen sich aber auch mehr Fraktionen getrennt erfassen, wenn dies erforderlich sein sollte. Die Eluierung der einzelnen Fraktionen wird durch zwei Platinspiralen überwacht, die in zwei Arme einer WHEATSTONEschen Brücke geschaltet sind, und wovon eine in der Zuleitung des Spülgases und die andere hinter dem Ende der Chromatographenspirale angebracht ist. Die Analyse der so gewonnenen Gasfraktionen erfolgt im Massenspektrometer bei 10^{-5} bis 10^{-6} Torr auf die übliche Art durch Elektronenstoß mit Elektronenenergien von 50—100 eV.

Mit dem geschilderten Verfahren ist es möglich, z. B. Verunreinigungen zu identifizieren, die nur in einigen Teilen je Million Teile vorhanden sind. Der Verf. wies in Acetylaceton geringste Spuren Xylol nach, die dadurch in die Substanz gelangten, daß unter Xylol aufbewahrtes Natrium zum Trocknen des Acetylacetons verwendet worden war. J. RASCH

Die Verwendung von Alkalihydroxyden bei der Trennung der Kupfer- und Arsengruppe in der qualitativen anorganischen Analyse wird von A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. H. JEFFERY und J. LEICESTER[1] diskutiert. Die Anwendung von Lithiumhydroxyd, die H. HOLNESS und R. F. G. TREWICK[2] vorgeschlagen haben, lehnen die Verff. ab, da LiOH gegenüber KOH keine Vorteile bietet[3]. Neben seinem hohen Preis hat LiOH den Nachteil, daß es gegenüber CO_2 geschützt werden muß. Als besonders vorteilhaft wird 2 n Kalilauge vorgeschlagen. Da die Möglichkeit besteht, daß Sn^{II} Thioarsenate und Antimonate bis zum Metall reduziert, muß es selbst vorher mit Wasserstoffperoxyd (oder Bromwaasser) oxydiert werden[3]. HILDEGARD PLUSKAL

Analytische Anwendungen von Tetraphenylphosphoniumchlorid. Tetraphenylphosphoniumchlorid zeigt polarographisch eine Reduktionsstufe bei — 1,85 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode mit einem ausgeprägten und schwer unterdrückbaren Maximum. Es liefert nach M. SHINAGAWA, H. MATSUO und H. NEZU[4] mit vielen Kationen und Anionen Fällungsreaktionen, von denen die Reaktion mit dreiwertigem Wismut besonders empfindlich ist. Die Verff. bauen auf der Bildung der Komplexverbindung eine amperometrische *Wismutbestimmung* auf, die auf $\pm 1\%$ genau arbeitet.

Nach M. SHINAGAWA, H. MATSUO und R. KOHARA[5] eignet sich Tetraphenylphosphoniumchlorid auch zur analytischen *Kobaltbestimmung*. Mit dem Kobaltthiocyanatkomplex fällt ein blauer Niederschlag, der quantitativ mit Chloroform extrahiert wird. Photometrisch (Maximum der Absorption bei 620 mμ) erweist sich die Lösung als sehr beständig (über 1 Woche). Bei Gehalten zwischen 72,6 und 652,6 μg/ml Co^{2+} (bzw. 3,62 und 32,63 μg/ml Chloroform) erhält man auf 3—5% genaue Werte. Die nur wenig p_H-abhängigen Extinktionswerte werden von Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Pb^{2+} und Mn^{2+} in Mengen nicht beeinflußt, die 167 μg Co^{2+} äquivalent sind. Es stören aber bereits wenige μg Fe^{3+}, Cu^{2+} und Bi^{3+}. K. CRUSE

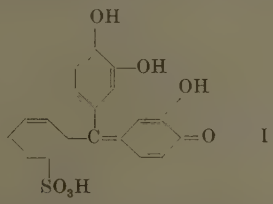
[1] Analyst **81**, 244—245 (1956). Woolwich Polytechnic, Woolwich, London.
[2] Analyst **75**, 276 (1950); vgl. diese Z. **132**, 280 (1951).
[3] Siehe dazu auch C. F. JAMES und P. WOODWARD: Analyst (London) **80**, 825 (1955); vgl. diese Z. **151**, 428 (1956).
[4] Jap. Analyst **5**, 20—23 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass ref.) Univ. Hiroshima (Japan).
[5] Jap. Analyst **5**, 29—32 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.).

Chelatbildner in der nichtwäßrigen Titrimetrie. B. D. Brummet und R. M. Hollweg[1] haben hervorgehoben, daß die Bestimmung von Metallen mit Chelatbildnern deutlich verbessert werden kann, wenn nicht allein die Komplexkonstante oder das chelatisierende Reagens, sondern auch das Lösungsmittel der Bestimmung angepaßt wird. An *Bestimmungen von Ni, Co und Cu* wird gezeigt, daß z. B. bei potentiometrischer Titration der bei Chelatbildung freigelegten Säure im Methanol-Benzolgemisch 1 : 4 mit 0,1 n Natronlauge (im gleichen Gemisch) mit einem p_H-Meter als Indicator sehr gute Ergebnisse erhalten werden, gleichgültig ob mit Dimethylglyoxim, Dithizon, Oxin oder 1-Nitroso-2-naphthol gearbeitet wird. Bei Verwendung von Dimethylglyoxim oder Oxin liegt der Fehler bei Ni-Analysen unter 0,5%. — *Arbeitsvorschrift.* Die wäßrige Probelösung mit 2 mMol Metallgehalt wird eingedampft und in 5 ml Methanol aufgenommen. Nach Zugabe einer überschüssigen Menge Reagens wird mit 20 ml Benzol versetzt und titriert. Mit Oxin läßt sich das Verfahren auch bei Gegenwart von Fremdsäure anwenden.
K. Cruse

Säure-Basen-Gleichgewichte in Eisessig. I. M. Kolthoff und S. Bruckenstein[2] haben ausführlich über die spektralphotometrische Bestimmung von Säure- und Basenstärken und von einigen Dissoziationskonstanten in Eisessig berichtet. Mit p-Naphtholbenzein als Bezugsindicator werden HCl, p-Toluolsulfonsäure, $HClO_4$, Harnstoff, Wasser, 2-Propanol, Äthylalkohol und Methanol eingehend untersucht.

In einer zweiten Mitteilung von S. Bruckenstein und I. M. Kolthoff[3] werden auch die Dissoziationskonstanten von p,p'-Dimethylaminobenzol und Pyridin mitgeteilt. Es wird auch auf die Anomalie von Wasserzusatz hingewiesen, da Wasser als Base die Färbung der Lösung in der Richtung zum sauren Gebiet verändert, was auf eine Beeinflussung der Quadrupelionenbildung zurückgeführt wird. Pyridin und N,N-Diäthylanilin zeigen ähnliche Effekte. K. Cruse

Brenzcatechinviolett als Indicator bei chelatometrischen Titrationen. V. Suk und M. Malát[4] geben an Hand der Literatur (37 Zitate) eine Übersicht über die Eigenschaften des Indicators (I) und zeigen dann an Beispielen die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten des Farbstoffes als Indicator bei komplexometrischen und anderen Titrationen (von Bi, Th, In, Ga, Fe, Cu, Al, Ti, Pb, Ni, Pd, Co, Mn, Zn, Mg, Cd), als Identifizierungsreagens in der qualitativen Analyse, Papierchromatographie und Colorimetrie, als Redoxindicator usw.



I

J. Cífka, O. Ryba, V. Suk und M. Malát[5] stellen colorimetrische und potentiometrische Untersuchungen an, um die Zusammensetzung und die Struktur sowie die Beständigkeitskonstanten der Komplexe von Brenzcatechinviolett mit Cu, Pb,

[1] Analyt. Chemistry **28**, 448—450 (1956). Th. A. Edison Inc., West Orange, N. J.
[2] J. Amer. chem. Soc. **78**, 1—9 (1956). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).
[3] J. Amer. chem. Soc. **78**, 10—15 (1956).
[4] Chemist-Analyst **45**, 30—37 (1956). Univ. Prag.
[5] Chem. Listy **50**, 888—898 (1956) [Tschechisch]. Univ. Prag.

Zn, Ni, Co, Cd, Mn, Mg zu ermitteln. Aus den colorimetrischen Messungen ergibt sich, daß Brenzcatechinviolett mit den Metallen je 2 Komplexe bildet, die auf 1 Mol Brenzcatechinviolett 1 bzw. 2 Atome Metall enthalten. Die Monometallverbindungen sind blauviolett mit dem Absorptionsmaximum bei etwa 600 mμ, die Bimetallverbindungen sind hellblau bis blaugrün, ihre Absorptionsmaxima liegen im Bereich 625—660 mμ. Die Beständigkeit der Komplexe nimmt zu in der Reihenfolge Mg, Mn, Cd, Ni, Zn, Pb, Cu. Die Beständigkeitskonstanten der bimetallischen Komplexe sind kleiner als die der monometallischen Komplexe, die Bildung der bimetallischen Komplexe ist aber mit einer stärker ausgesprochenen Farbänderung verknüpft.

A. Kurtenacker

2-Phenyloxin. G. Bocquet und R. A. Pâris[1] berichten über die *Dissoziationskonstanten des 2-Phenyloxins*. Als Lösungsmittel wird ein Wasser-Alkohol-Gemisch (45° G. L.) verwendet. Aus potentiometrischen und spektrophotometrischen Messungen ergibt sich für die Dissoziationskonstante $K_1 = [HPhOx] \cdot [H^+]/[H_2PhOx^+]$ der pK_1-Wert 3,35, für $K_2 = [PhOx^-] \cdot [H^+]/[HPhOx]$ $pK_2 = 11{,}0$. Der Vergleich mit Oxin zeigt, daß durch die Phenylgruppe die basischen Eigenschaften geschwächt werden, und daß der Zusatz von Alkohol die Dissoziation zurückdrängt.

G. Denk

Über die Aurintricarboxylate von Aluminium, Eisen und Chrom haben M. Bobtelsky und A. Ben-Bassat[2] Untersuchungen angestellt. Mit Hilfe der *heterometrischen Titration*[3] bei wechselnden p_H-Werten suchen die Verff. Zusammensetzung, Struktur und analytische Anwendbarkeit der Verbindungen mit Aurintricarboxylat (AN) festzustellen. Die Verbindungen mit Eisen sind weit stabiler als die beiden anderen. Selbst in Anwesenheit der hundertfachen Menge Aluminium wird die Eisenverbindung zuerst und quantitativ gebildet. Vermutlich wird man Spuren von Eisen in Aluminium und Chrom auf Grund dieser Beständigkeitsverhältnisse bestimmen können. — Zur Durchführung der heterometrischen Titrationen bei 20° C wurde die früher[3] beschriebene Apparatur verwendet. 0,005 m $Fe(NO_3)_3$-Lösungen enthielten zur Vermeidung von Hydrolyseerscheinungen einen Zusatz von 0,01 m Salpetersäure. Durch p_H-heterometrische Titrationen wurde festgestellt, daß Aluminium zwischen p_H 3 und 4 als $Al(AN)_2$ oder $Al(AN)_3$ gefällt werden kann. Bei p_H-Werten über 6 bleiben die Verbindungen in Lösung, Eisen fällt im Bereich p_H 8 -4 und zwar scheint FeAN die maßgebende Verbindung zu sein. Für die Chromfällung konnten die p_H-Fällungsbereiche nicht festgestellt werden. Fällung tritt schon bei höheren p_H-Werten auf. Die Fe-Verbindungen sind die stabilsten und können für exakte heterometrische Titrationen verwendet werden. In den Diagrammen AN-Zugabe gegen optische Dichte erhält man 2 deutliche Knickpunkte bei den Verhältnissen Fe : AN = 1 : 1 und 1 : 3, gleichgültig, ob mit oder ohne Anwesenheit von Essigsäure oder auch in Gegenwart von 0,1 n Salpetersäure titriert wird. Bei der Titration von Aluminium mit AN erhält man den ersten Knickpunkt bei $Al(AN)_3$; titriert man dagegen AN mit Al-Salzlösungen, so erhält man einen deutlichen Knick entsprechend der quantitativen Bildung von $Al(AN)_2$. Bei der Titration von Chrom mit AN konnten nur mit 0,01 m AN-Lösungen 2 schwache Knicke bei CrAN und Cr $(AN)_2$ beobachtet werden. Bei Verwendung stärker konz. AN-Lösungen traten keine definierten Knickpunkte mehr auf. Dagegen konnten bei der umgekehrten Titration von AN mit Cr-Salzlösungen schärfere Knicke für Cr(AN), $Cr(AN)_2$ und in besonderen Fällen $Cr(AN)_3$ beobachtet werden.

H. Pluskal

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 1—3 (1956). Fac. Sci, Lyon (Frankreich).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 344—355 (1956). Hebrew Univ., Jerusalem.
[3] Bobtelsky, M.: Anal. chim. Acta, **13**, 172 (1955); vgl. diese Z. **150**, 356 (1956).

Analytische Anwendung der Reaktionen, bei denen Hexanitrohydrazobenzol auftritt. Ausgehend von einer Beobachtung von H. Leemann und E. Grandmougin[1], daß Pikrylchlorid mit Hydrazin unter Bildung von Hexanitrohydrazobenzol reagiert, dessen Alkalisalze gefärbt sind, geben A. I. Čerkesov und L. M. Kulberg[2] einige analytische Anwendungen solcher Reaktionen. *Trinitrochlorbenzol* kann in Gegenwart von Mono- und Dinitrochlorbenzol nachgewiesen werden, wenn man nacheinander auf Filtrierpapier je 1 Tropfen einer 1%igen wäßrigen Hydrazinsulfatlösung, einer 5%igen wäßrigen NaOH-Lösung und der zu untersuchenden Lösung aufträgt; Rosafärbung weist Trinitrochlorbenzol nach (Erfassungsgrenze $3 \cdot 10^{-8}$ g, Grenzkonzentration 1:430000). — *Pikrinsäure* muß vorerst mit einem Körnchen PCl_5 geschmolzen werden, dann wird in Aceton gelöst und die Reaktion eines Tropfens der Lösung mit einem Tropfen Hydrazinlösung über einer Flasche mit konz. Ammoniak durchgeführt: rote bis blauviolette Färbung des Filtrierpapiers weist Trinitrophenol in Gegenwart von Mono- und Dinitrophenolen nach. — Erhitzt man Pikrinsäure mit PCl_3 und erhält dennoch die Rosaviolettfärbung, so wird damit *Phosphorpentachlorid* neben -trichlorid nachgewiesen, das die Reaktion nicht gibt. A. v. Wilpert

Die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Komplexen der Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) bzw. Nitrilotriessigsäure (NTA), die K. L. Cheng und P. F. Lott[3] bei Gegenwart sehr vieler Kationen untersucht haben, erlaubt sowohl die spektrophotometrische Bestimmung einiger dieser Kationen (U, Fe, Co) als auch die Bestimmung der beiden organischen Säuren. Bei $p_H \sim 10$ bildet Eisen mit EDTA + H_2O_2 einen purpurgefärbten stabilen und mit NTA + H_2O_2 einen braunen instabilen Komplex; die entsprechende Co-EDTA-Verbindung ist bei gleichem p_H-Wert blau und die Co-NTA-Verbindung purpur gefärbt. Uranylsalze bilden mit H_2O_2 einen gelbgefärbten Komplex, der bei Gegenwart von NTA als Komplexbildner als Grundlage für eine spektrophotometrische Bestimmung des Urans dient. Die Messung wird bei 445 mμ durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge können bei 3 mg U/25 ml Lösung bis zu 0,5 mg Fe als $FeCl_3$ bzw. 4,5 mg Fe als $FeSO_4$, ferner 0,5 mg Cr oder 3,5 mg Co anwesend sein, ohne zu stören. Störungen durch Mo können durch 10 min langes Kochen beseitigt werden. Für Konzentrationen zwischen 1 und 5 mg/25 ml ist das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Für die Co-Komplexe, die bei 580 mμ (Co-EDTA) bzw. 550 mμ (Co-NTA) gemessen werden, ist das Lambert-Beersche Gesetz für die gleichen Konzentrationen, für den Fe-EDTA-Komplex, der bei 520 mμ gemessen wird, für Konzentrationen zwischen 0,5 und 2,5 mg/25 ml gültig. Es wird angenommen, daß die gefärbten Verbindungen Peroxykomplexe darstellen. — *Bestimmung von Uran.* 5 ml 0,25 m NTA-Lösung werden mit der 1—5 mg Uran als Uranylsalz enthaltenden Lösung, 2 ml 7 m Ammoniak und 2 ml 15%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und auf 25 ml verdünnt. Man mißt die Absorption der Lösung bei 445 mμ gegen eine gleiche Mischung ohne Uran. Die Auswertung geschieht an Hand der Eichkurve. — *Erzeugung der EDTA-Komplexe von Fe, Co und Cr.* 10 ml 0,01 m Salzlösung werden mit 5 ml 0,1 n EDTA-Lösung, 2 ml 7 m Ammoniaklösung und 10 ml Perhydrol versetzt und auf 25 ml aufgefüllt.

Hildegard Pluskal

Untersuchung des Systems Wasserstoffperoxyd-Essigsäure. E. Pungor, J. Trompler, Zs. Remport und E. Schulek[4] untersuchten das genannte System

[1] Ber. dtsch. chem. Ges 41, 1295 (1908).
[2] Ž. anal. Chim. 11, 89—90 (1956) [Russisch]. Černyševski-Univ., Saratow.
[3] Analyt. Chemistry 28, 462—465 (1956). Univ. Storrs, Conn. (USA).
[4] Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) 8, 321—333 (1956). Univ. Budapest.

zur Ergänzung der Erfahrungen an den Peroxyschwefelsäuren[1], um zu entscheiden, ob auch in diesem Fall dimere Moleküle und das Auftreten eines Assoziats nachweisbar ist. In den Essigsäure-Wasserstoffperoxyd-Mischungen wurden folgende analytische Bestimmungen durchgeführt: a) *Gesamtmenge der oxydierenden Substanz.* 20 ml der Mischung werden mit 1 ml 2n Schwefelsäure, 1 Tropfen 5%iger Ammoniummolybdatlösung und 0,2—0,3 g Kaliumjodid versetzt. Das mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung gemessene freigesetzte Jod entspricht der gesamten oxydierenden Substanz. — b) *Gesamtmenge an Wasserstoffperoxyd.* 20 ml Probe werden mit 1 ml 2n Schwefelsäure, 2—3 Tropfen 5%iger Phenollösung und 0,5 g Kaliumbromid vermischt; nach 5 min ist die Peroxymonoessigsäure zersetzt und nach Zugabe von 0,2—0,3 g Kaliumjodid und 1 Tropfen 5%iger Ammoniummolybdatlösung, wird das durch die Gesamtmenge des Wasserstoffperoxyds freigesetzte Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung gemessen. — c) *Menge des solvatartig gebundenen Wasserstoffperoxyds.* In 20 ml der Lösung wird durch zugesetztes Kaliumrhodanid binnen 30 sec die Peroxymonoessigsäure und das solvatartige Wasserstoffperoxyd reduziert, dann wird die Lösung mit 1 ml 2n Schwefelsäure angesäuert, 0,2—0,3 g Kaliumjodid werden zugegeben und nach kräftigem Durchschütteln 1 Tropfen 5%iger Ammoniummolybdatlösung zugesetzt. Mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung wird nun das durch nicht solvatartig gebundenes Wasserstoffperoxyd freigesetzte Jod gemessen. — d) *Gehalt an Peroxyessigsäure.* 20 ml werden mit 3 ml 0,1 n Kaliumrhodanid- und 1 Tropfen 5%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt. Nach 3 min sind Wasserstoffperoxyd und Peroxymonoessigsäure zersetzt, das etwa gebildete Dirhodan wird durch Alkalisieren mit 1 ml 1 n Lauge zerstört, dann wird mit 1 ml 2n Schwefelsäure die Lösung angesäuert und nach Zugabe von 0,2—0,3 g Kaliumjodid das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung gemessen. (a—b) gibt den Peroxyessigsäuregehalt, (b—c) die Menge des Solvat-Wasserstoffperoxyds. Mit diesem Verfahren wurden Mischungen verschiedener Zusammensetzung bei 50 bzw. 73° C in bestimmten Zeitspannen analysiert. Die Versuche ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Peroxyessigsäurebildung mit der Essigsäurekonzentration quadratisch ansteigt, da jedoch eine Reaktion vierter Ordnung sehr unwahrscheinlich ist, liegt auch hier die Annahme dimerer Säuremoleküle sehr nahe. Die solvatartige Bindung von Wasserstoffperoxyd wird durch Essigsäureassoziation behindert, letztere kann aber durch Verdünnen oder höhere Temperatur zurückgedrängt werden. Die solvatartige Bindung von Wasserstoffperoxyd ist somit von der Vorbehandlung der untersuchten Lösung abhängig und ein Beweis, daß Peroxysäuren in verdünnten Lösungen Wasserstoffperoxyd assoziieren, die Assoziation aber bei der Peroxymonoessigsäure sogar in konzentrierter Lösung erfolgt. J. Plank

Zusammensetzung des leuchtenden Stoffes in einer mit Uran aktivierten Natriumfluoridperle. T. S. Dobroljubskaja[2] untersuchte *das von einer mit Uran aktivierten Natriumfluoridperle* ausgestrahlte Licht, und zwar vorwiegend bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes (— 190° C), bei welcher eine scharfe Linientrennung zu beobachten ist. Das Intensitätsmaximum verschiebt sich von 555 mμ (bei 20° C) nach 575 mμ (—190° C). Das Aussehen des Spektrums ist von der Urankonzentration sowie von der chemischen Zusammensetzung des aktivierenden Salzes (angewandt wurden Uranylnitrat, Natriumdiuranat, Uranylfluorid, Urantetrafluorid und Uranoxydoxydul) unabhängig. Das Spektrum der Perle ist erheblich verschieden von den Spektren des Leuchtens einzelner Uranverbindungen

[1] Schulek, E., u. Mitarb., Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest). **4**, 393—456 (1954); vgl. diese Z. **147**, 64—66 (1955).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 3—8 (1956) [Russisch]. Akad. Wiss., Vernadsky-Inst. Moskau.

(Uranhexafluorid, Natriumuranat, Doppelsalz Natriumuranylfluorid). Einzig das Leuchten des Uranylfluorids kommt jenem der Perle nahe, weist jedoch auch deutliche Abweichungen auf. Neben Uran und Fluor muß auch Natrium vorliegen, um das charakteristische Leuchten der Perle zu erzeugen. Die Spektren anderer mit Uran aktivierter Fluoride (LiF, KF), aus denen die Perle hergestellt wurde, unterschieden sich vom Spektrum der uranaktivierten NaF-Perle.

A. v. Wilpert

Zum Aufstellen einer mikrochemischen Waage an Orten, die Schwingungsstörungen ausgesetzt sind, wurde von A. Steyermark, E. D. Ingalls und J. W. Wilkenfeldt[1] ein geeigneter Tisch konstruiert, der im wesentlichen aus einem verstärkten Betonblock besteht, der auf Federn ruht. Die Federn haben die Aufgabe, die Übertragung der Schwingungen zu verkleinern, während der Betonblock als träge Masse Bewegungen auffängt, die während des Gebrauchs der Waage verursacht werden. Eine schützende Holzkonstruktion ist angebracht, die verhindert, daß man außerhalb des Wägevorgangs mit dem elastisch montierten System in Berührung kommt. Oscillographische Aufzeichnungen zeigten, daß das System eine Isolationsfähigkeit von etwa 93 % besitzt. Die Wägegenauigkeit von 10 Waagen, die auf den beschriebenen Tischen aufgestellt wurden, liegt zwischen 1,1 und 2,6 μg. Einzelheiten und genaue Konstruktionsangaben sind aus der Originalarbeit zu entnehmen.

K. Machner

Mikroosmometer mit 0,6 und 0,15 ml Zellvolumen zur Messung des osmotischen Drucks und damit zur Bestimmung des Molekulargewichts von hochmolekularen Substanzen (Mol.-Gew. zwischen 10000 und 500000) mit Einwaagen von weniger als 10 bzw. 5 mg beschreiben E. L. Forster und J. W. Breitenbach[2]. Das größere von beiden erhält man aus dem früher von den Verff.[3] angegebenen Injektionsosmometer durch Einfügen eines Verdrängungskörpers aus Metall oder Glas zwischen die beiden Membranen der Osmometerzelle. Bei dem kleineren Osmometer wird die Volumenverminderung dadurch erreicht, daß zwei aneinanderschraubbare Metallplatten nur einen blattdünnen Raum zwischen sich freilassen, wobei zwischen ihnen gleichzeitig eine Membran und ein Papierfilter eingespannt werden. Bei kleinem Volumen besitzen doch beide Viscosimeter verhältnismäßig große Membranflächen, so daß eine Messung in derselben Zeit und mit derselben Genauigkeit durchzuführen ist wie mit den bekannten großen Osmometern. Die Originalarbeit enthält Abbildungen der Mikroosmometer und Einzelheiten der Handhabung und Auswertung.

F. Neumann

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kupfer. J. C. Baró Graf[4] berichtet, daß fast bis zur Sättigung *in Pyridin gelöste Salicylsäure* ein gutes Nachweisreagens für Kupfer-Ionen ist. Beim Zufügen eines Tropfens verdünnter $CuCl_2$-Lösung zu dem Reagens auf dem Objektträger entstehen charakteristische, längliche, trikline Einzelkristalle oder Kristallaggregate eines Kupfer-Pyridin-Salicylates. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,5 μg, die Grenzkonzentration 1 : 100000. (Mikrophotographien im Original.) Irmgard Pfitzer

[1] Analyt. Chemistry **28**, 517—520 (1956). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 982—991. Univ. Wien.

[3] Breitenbach, J. W., u. E. L. Forster: Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 346 (1953); **56**, 93 (1955).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 263—267. Univ. el Litoral, Rosario (Argent.).

Zur Abtrennung und gravimetrischen Bestimmung von Kupfer kann man nach R. Kuroda, T. Shimizu und T. Kawashima[1] als Fällungsreagens *Mercaptoessigsäure*, $HSCH_2$ COOH, verwenden. Man fällt in schwefelsaurer, schwach salpetersaurer oder essigsaurer Lösung einen gelben Niederschlag, der sich gut filtrieren läßt. Quecksilber, Blei und Silber werden ebenfalls als gelbe Salze gefällt. Durch Zusatz von viel Ammoniumnitrat werden Blei und Quecksilber in Lösung gehalten. Die Störung durch Silber läßt sich nicht beseitigen. Auch die Gegenwart von Chlor-Ionen stört die Kupferbestimmung. K. Brodersen

Beryllium. *Den qualitativen Berylliumnachweis bei Fehlen von Edelmetallgefäßen* führen E. P. Ožigov und T. I. Vedernikova[2] durch, indem sie das zu untersuchende Mineral mit der 3- oder 5fachen KF-Menge in einem kleinen Eisengefäß (⌀ 6 cm) 3 min lang bei 550° C schmelzen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit 2 ml Wasser (oder 2 ml 0,25n Natronlauge, wenn viel Ni dabei ist) ausgelaugt und filtriert. Einen Tropfen davon gibt man auf eine weiße Porzellanplatte, die vorher mit Paraffin behandelt ist und fügt 1 Tropfen Chinalizarin-Ammoniaklösung zu (50 mg Chinalizarin in 100 ml 10%igen Ammoniak; die Lösung ist nur 2 Std haltbar). Daneben wird eine Blindprobe mit 1 Tropfen Wasser oder Lauge durchgeführt. In Gegenwart vom Beryllium zeigt sich eine Blaufärbung. (Die häufig auftretende violette Chinalizarin-Ammoniakfärbung stört die Reaktion. 1 Tropfen Bromwasser entfärbt die Blindprobe schneller, als die Probe mit Beryllium. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,4 μg/1 ml, in Gegenwart vom Ni 0,6 μg/1 ml. Martha Wildau

Barium. H. Ballczo und G. Doppler[3] berichten nochmals über das von ihnen bereits früher[4] beschriebene Verfahren zur *mikromaßanalytischen Bestimmung von Bariumsulfat*, wobei die Probe mit Natriummetaphosphat aufgeschlossen und das Barium in der erhaltenen Lösung komplexometrisch bestimmt wird: $BaSO_4 + NaPO_3 = BaNaPO_4 + SO_3\uparrow$. Als Anwendungsbeispiel für das Verfahren wird die Bariumspurenbestimmung im Badener Mineralwasser geschildert, die im wesentlichen auch nach einem bereits bekannten Verfahren erfolgt. Zur Anreicherung und Abtrennung von störenden Bestandteilen dient nämlich die Adsorption an einer vorbehandelten Aluminiumoxydsäule[5, 6]. Während aber früher[6] die Endbestimmung durch Fällung als Bariumchromat und amperometrische Rücktitration des Chromatüberschusses mit Eisen(II)-salzlösung erfolgte, fällen die Verff. jetzt das Barium im Eluat als Sulfat in Anwesenheit von Komplexon, filtrieren den Niederschlag ab, waschen ihn mit 0,1 n schwefelsaurer 0,01 n Komplexonlösung, glühen, schließen mit Natriummetaphosphat auf und titrieren schließlich wie oben angegeben komplexometrisch. 60 μg Barium können auf diese Art mit einem maximalen Relativfehler von $\pm$ 3% erfaßt werden. K. Machner

F. de A. Bosch-Ariño und M. Peris-Gómez[7] schlagen eine Bestimmungsmethode vor, die auf der *Fällung als Bariumthiosulfat* $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ beruht und den Ba-Gehalt durch Rücktitration des nichtverbrauchten Thiosulfats mit Jod ermittelt.

[1] Jap. Analyst **5**, 33—37 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Tokyo Univ. of Educ. (Japan).

[2] Ž. anal. Chim. **11**, 111—113 (1956) [Russisch]. Fernostfiliale Akad. Wiss. UdSSR.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 734—740. II. Chem. Univ.-Lab., Wien.

[4] Mikrochim. Acta **1954**, 403; vgl. diese Z. **145**, 203 (1955).

[5] Ballczo, H., u. H. Muthenthaller: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 152 (1952); vgl. diese Z. **139**, 451 (1953).

[6] Ballczo, H., u. W. Schenk: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 163; vgl. diese Z. **147**, 312 (1955).

[7] An. Real Soc. espaň. Física Quím., Ser. B, **52**, 187—198 (1956). Univ. Valencia.

Bei Anwendung des 3,5fachen der theoretischen Menge Thiosulfat und einem Alkoholgehalt der Lösung von 50% ist die Bariumfällung quantitativ, wenn bei 15—30° C und bei einem p_H-Wert von 4,5—7 gearbeitet wird. Von Fremdmetallen stören Ag, Pb, Cu, Al, Cr^{III}, Fe^{III}, Ni, Co. Strontium kann bis zur Konzentration 0,003 m zugegen sein. Ca, Mg, Mn, Cd, Zn stören nicht. — *Ausführung.* Man versetzt 5 ml der 0,01 m bis 0,1 m Bariumlösung mit A ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung (A = 175 × ungefähre Normalität der Ba-Lösung) und so viel Alkohol, daß eine 50%ige Lösung erhalten wird, rührt, bis der Niederschlag in charakteristischen Kristallen ausfällt, läßt wenigstens 2 min absitzen, filtriert und wäscht zweimal mit 50%igem Alkohol. Filtrat und Waschlösungen werden mit Wasser auf mindestens das doppelte Volumen verdünnt und dann mit 0,1 n Jodlösung bis zur Stärkeblaufärbung titriert. Statt den Bariumthiosulfatniederschlag zu waschen, kann man auch im 50 ml-Meßkolben fällen, mit 50%igem Alkohol zur Marke auffüllen und in einem aliquoten Teil des Filtrates mit Jodlösung titrieren. — Sind Bariumlösungen von geringerer Konzentration als 0,01 m zu untersuchen, so fügt man den 5 ml Probelösung 1 ml 0,1 m $BaCl_2$-Lösung zu und arbeitet weiter wie angegeben. Stärkere als 0,1 m Bariumlösungen werden vor der Untersuchung entsprechend verdünnt. — Nach den mitgeteilten Analysenwerten stimmen die Titrationsergebnisse mit den Resultaten der gravimetrischen Bariumbestimmung sehr gut überein.

Irmgard Pfitzer

Die Trennung der Seltenen Erden Y, Pm, Eu und Ce, die als Spaltprodukte des Urans auftreten können, mit einer $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ m Lösung von Komplexon II an einer 35 cm langen Säule von Dowex 50 beschreiben G. Duyckaerts und J. Fuger[1]. ^{61}Y, ^{147}Pm und ^{144}Ce lassen sich bei p_H 3,05—3,1 und 80° C quantitativ voneinander trennen und ebenso ist die Trennung von Y und Eu unter diesen Bedingungen fast quantitativ. Bei einem Gemisch aus Y, Eu, Pm und Ce wird bei p_H 3,15—3,2 und 80° C keine völlige Trennung erreicht, jedoch gelingt sie, wenn bei p_H 3,05 erst Y, Eu und Pm abgetrennt werden und dann bei p_H 3,65 das Cer eluiert wird. Die Seltenen Erden lagen in den Mengen 2—4 mg Y_2O_3, 60 μg Eu_2O_3, 20 μg CeO_2 und Spuren Pm in der Versuchslösung vor. G. Denk

Gallium. J. Korkisch und F. Hecht[2] beschreiben eine *einfache Trennung des Galliums von Eisen durch Anionenaustausch.* Das Verfahren beruht auf der unterschiedlichen Beständigkeit und Wanderungsgeschwindigkeit der Rhodanidkomplexe dieser Elemente bei ihrer Elution mit 0,1 n Salzsäure; das Gallium geht vor dem Eisen in das Eluat über. Es lassen sich so Mikrogramm-Mengen Gallium von der bis zum Tausendfachen betragenden Menge Eisen abtrennen. — *Reagentien und Apparatur. Amberlite IRA 400* (0,1—0,3 mm, Cl^-) wird in üblicher Weise von Eisen weitestgehend befreit. — *Kaliumrhodanidlösung.* 388 g Kaliumrhodanid (p. a.) werden in 700 ml dest. Wasser gelöst. Durch Auffüllen der filtrierten Lösung auf 1 Liter wird daraus eine 4 m Lösung (I) hergestellt. Aus dieser wird eine 0,05 n salzsaure, 2 m Kaliumrhodanidlösung (II) bereitet. — Die verwendete *Austauschersäule* stellt im wesentlichen eine Verkleinerung des von Klement[3] angegebenen Makrogerätes dar. Das ziemlich fest gestopfte Harzbett hat eine Höhe von 12 cm und einen Durchmesser von 6 mm. Als Zu- und Ablaufrohre dienen Capillaren von 2 mm Weite. — *Vorschrift.* Das Harzbett wird mit 50 ml 0,1 n Salzsäure gewaschen und mit 20 ml II in die Rhodanid-Form gebracht. Der Eindampfrückstand der höchstens 1,25 mg Eisen und 15 μg Gallium enthaltenden Lösung wird unter gelindem Erwärmen in 50 ml 0,1 n Salzsäure gelöst. Die mit 50 ml I vermischte Lösung wird mit einer

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 243—246 (1956). Univ. Lüttich (Belgien).
[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1230—1237. II. Chem. Univ. Lab. Wien.
[3] Klement, R.: diese Z. **143**, 257 (1954).

Geschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule geschickt. Beträgt der Eisengehalt nur die Hälfte oder noch weniger als oben angegeben, so kann die bestimmbare Galliummenge bis zu 100 μg ansteigen. Das Harzbett wird mit 20 ml II gewaschen. Bei Proben, die möglicherweise selbst nach einer vorhergegangenen Extraktion mit Äther noch etwas Aluminium enthalten können (Aufschluß von Bauxiten), empfiehlt es sich, das Harzbett mit 50 ml II zu waschen, um alles Aluminium zu entfernen. Hierauf wird das Gallium mit 50 ml 0,1 n Salzsäure eluiert (bei geringerem Eisengehalt bis zu 100 μg Gallium mit 100 ml). Bei größerem Eisengehalt als 1,25 mg muß das Eluat noch einmal unter den gleichen Bedingungen durch die mit frischem Harz gefüllte Säule geschickt werden. Das Eluat wird wegen der Gefahr der Zersetzung des Rhodanids *sofort* im Vakuum unter Verwendung einer Ultrarotlampe eingedampft, wenn es weniger als 5 μg Gallium enthält. Der trockene Rückstand wird in 20 ml 0,1 n Salzsäure gelöst, und von dieser Lösung werden aliquote Teile zur Bestimmung verwendet. Bei größeren Galliumgehalten können aus dem Eluat unmittelbar aliquote Teile entnommen und zur Messung verwendet werden. Die Endbestimmung des Galliums erfolgt fluorimetrisch[1]. In den angegebenen Grenzen liefert das Verfahren sehr gute Werte (96—98%). R. Klement

Nach O. Slama und L.-M. Ladenbauer[2] kann Gallium durch *Papierchromatographie* von viel Eisen, Titan und Aluminium getrennt und dann fluorimetrisch mit 5,7-Dibrom-8-oxychinolin bestimmt werden. Mit einem Lösungsmittelgemisch aus n-Butanol, Eisessig, Acetessigester, Wasser (50:10:5:35) ergeben sich die R_f-Werte für Fe: 0,281, Al: 0,089, Ti: 0,066, Ga: 0,242. Das Verfahren eignet sich für die Analyse von Erdölsondenwässern. — *Ausführung.* 80 ml der 6 n salzsauren Lösung gibt man durch einen Silberreduktor, setzt dann 4 ml gesättigte $TiCl_3$-Lösung hinzu und extrahiert 4 Std mit 50 ml Äther, dem 10 ml Wasser zugemischt sind, in einem Ätherextraktor. Anschließend dampft man den Äther im Vakuum ab, bringt die wäßrige Lösung in einem Platintiegel zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 0,2 —0,3 ml 0,1 n Salzsäure auf und chromatographiert mit dem genannten Lösungsmittelgemisch 40 Std lang auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043 b (rauh). Man entwickelt das Gallium auf dem Leitchromatogramm mit Alizarin, eluiert den entsprechenden Teil auf dem zu prüfenden Chromatogramm mit 0,1 n Salzsäure, dampft im Platintiegel zur Trockne und nimmt mit 0,2 ml 0,1 n Salzsäure auf. — 5 ml dieser Lösung versetzt man zur fluorimetrischen Bestimmung des Galliums[3] mit 0,04 g Weinsäure, 0,2 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd, ferner nach einigen Minuten mit 1 ml einer gesättigten Na_2SO_3-Lösung, nach einigen weiteren Minuten mit 1 ml Natriumcyanidlösung (1,3 g in 5 ml Wasser), 0,2 g Ammoniumnitrat und 0,1 ml Dibromoxinlösung (0,25 g Dibromoxin + 20 ml konz. Salzsäure in 100 ml; mindestens 1 Woche alt). Dann schüttelt man 1 min mit 5 ml redestilliertem Chloroform und mißt die Intensität der Fluorescenz, z. B. mit dem Fluorimeter von Kipp & Zonen, Delft, mit B2-Filtern. Die Fehler betragen etwa —5%. — Die Eichkurve wird mit bekannten Mengen Ga (0—2 μg) aufgenommen. G. Denk

Phosphorsäuren. H. Eschmann und R. Brochion[4] geben eine *Übersicht über die gebräuchlichsten gravimetrischen, maßanalytischen und colorimetrischen Verfahren* und empfehlen dann eine von ihnen verbesserte komplexometrische Bestimmungs-

[1] Ladenbauer, L.-M., J. Korkisch und F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 1076; vgl. diese Z. **152**, 459 (1956).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1238—1246. II. Chem. Univ.-Lab. Wien.

[3] Ladenbauer, L.-M., u. O. Slama: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1219; vgl. diese Z. **158**, 202 (1956).

[4] Chimia **10**, 58—64 (1956). Kantonales Labor. Bern (Schweiz).

methode. Der als Orthophosphat vorliegende Phosphor wird bei Raumtemperatur aus homogener Lösung als $MgNH_4PO_4$ gefällt, indem man der schwach sauren Lösung Aminoäthanol zugibt[1]. Infolge Hydrolyse des Aminoäthanols steigt der p_H-Wert der Lösung rasch auf 8.5 bis 9 an. Störende mehrwertige Kationen werden durch Komplexon in Lösung gehalten. Der Phosphatniederschlag wird abfiltriert, in Säure gelöst und Mg komplexometrisch bestimmt. 10 mg Phosphat können auf ± 0,05 mg genau bestimmt werden, auch bei Anwesenheit von je 10 mg Ca und Cu, 5 mg Mn^{2+}, 5 mg Fe^{3+} und 1 mg Al^{3+}. Die Methode eignet sich auch für *Phosphatbestimmungen in Lebensmitteln*. — *Verfahren*. Die zu untersuchende Lösung soll in 20 ml 0—20 mg PO_4^{3-} und höchstens 100 μg Fe enthalten. In der Lösung sollen 10 ml 1 n Mineralsäure im Überschuß vorhanden sein. Größere Mengen Fe und Al lassen sich vorher dadurch entfernen, daß man mit Kupferron in schwach salzsaurer Lösung (1 ml 1 n Salzsäure in 5—10 ml Lösung) fällt und den Niederschlag mit 20 ml Äther ausschüttelt. Nachdem man durch eine komplexometrische Vortitration die Gesamtmenge an Fremd-Ionen festgestellt hat, versetzt man 20 ml der Phosphatlösung in einem mit flachem Boden versehenen Filterkolben[2] mit der zur Bindung dieser Ionen erforderlichen Menge an 0,1 m Komplexonlösung, 5 ml 0,1 m $MgSO_4$-Lösung und 0,5 ml 90%iger Milchsäure und neutralisiert unter ständigem Rühren (Magnetrührer) mit 2 n Ammoniak gegen Methylrot. Dann fügt man 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und versetzt tropfenweise mit 5%igem Aminoäthanol bis zur starken Rotfärbung. Nach 20—30 min Stehen wird der Niederschlag abfiltriert und 3mal mit einer Lösung von 5 g NH_4Cl + 80 ml konz. Ammoniak im Liter gewaschen. Dann löst man ihn im Filterkolben durch Erhitzen mit 5 ml 1 n Salzsäure auf und filtriert in einen Erlenmeier-Kolben. Man wäscht mit 20 ml Wasser + 5 ml 1 n Salzsäure und einige Male mit heißem Wasser, dem man 1 Tropfen 1 n Salzsäure zufügt. Zur titrimetrischen Bestimmung versetzt man mit 25 ml 0,01 m Komplexonlösung, 20 ml 2 n Ammoniak, 6—8 Tropfen Methylrot und 10—30 mg Eriochromschwarz T und titriert den Komplexonüberschuß mit 0,01 m $MgSO_4$-Lösung zurück. 1 ml 0,01 m Komplexonlösung entspricht 0,3098 mg P.

Hildegard Pluskal

N. Busch und J.-P. Ebel[3] vervollständigen die früheren Untersuchungen über die *Fraktionierung der Polyphosphate mittels organischer Basen*[4], indem sie die papierchromatographische Analyse[5] anwenden. Untersucht wurden 1%ige wäßrige Lösungen von Natriumphosphatgläsern der Molverhältnisse $Na_2O : P_2O_5 = 8 : 5$, 3 : 2 und 7 : 5. Je ein Volumen dieser Lösungen wurden mit 2 Vol Reagenslösung (1%ige Lösung der organischen Base bzw. deren salzsauren Salzes in Wasser, 10—60%iger Essigsäure oder 2,5—10%iger Salzsäure) versetzt. Die gebildeten Niederschläge wurden zentrifugiert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Filtrat und Niederschlag (gegebenenfalls nach Zerlegen mit 0,2 n Natronlauge und Extraktion der freien organischen Base mit Chloroform) wurden nach der früher angegebenen Methode[5] chromatographiert. Die Ergebnisse gehen aus folgender Tabelle hervor, in der (—) spurenweise Fällung, (+) teilweise und + vollständige Fällung bedeuten (Tab. I, S. 146).

---

[1] St.-Chamant, u. R. Vigier: Bull. Soc. chim. France **1954**, 180.

[2] Potterat, M., u. H. Eschmann: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **45**, 329 (1954); vgl. diese Z. **150**, 41 (1956).

[3] Bull. Soc. chim. France **1956**, 758—761. Faculté de Pharmacie, Straßburg.

[4] Ebel, J.-P., u. J. Colas: C. R. Acad. Sci. **239**, 173 (1954). — Ebel, J.-P., J. Colas u. N. Busch: Bull. Soc. chim. France **1955**, 1087; vgl. diese Z. **149**, 291 (1956).

[5] Ebel, J.-P.: Mikrochim. Acta **1954**, 679; vgl. diese Z. **149**, 278 (1956).

Tabelle 1

Reagens	Phosphate								
	Ortho	Pyro	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta	Okto	Höherkond. Polyphosph.
β-Naphthylamin, 1%, in									
10%iger Essigsäure .	(+)	(+)	+	+	+	+	+	+	+
30%iger Essigsäure .	—	—	(+)	+	+	+	+	+	+
40%iger Essigsäure .	—	—	—	—	(+)	+	+	+	+
50%iger Essigsäure .	—	—	—	—	(—)	(+)	+	+	+
60%iger Essigsäure .	—	—	—	—	—	(—)	+	+	+
Benzidin, 1%, in									
1,0%iger Essigsäure	(+)	(+)	+	+	+	+	+	+	+
2,5%iger Salzsäure	—	—	(+)	+	+	+	+	+	+
5 %iger Salzsäure .	—	—	—	(—)	+	+	+	+	+
10 %iger Salzsäure .	—	—	—	—	(—)	(+)	+	+	+
Diaminobenzidin, (salzsaures Salz), 1%, in Wasser	—	(+)	(+)	+	+	+	+	+	+
o-Tolidin, 1%, in									
10%iger Essigsäure .	—	(+)	(+)	+	+	+	+	+	+
20%iger Essigsäure .	—	(—)	(+)	+	+	+	+	+	+
40%iger Essigsäure .	—	—	(—)	(+)	+	+	+	+	+
50%iger Essigsäure .	—	—	—	(—)	(+)	+	+	+	+
o-Dianisidin, 1%, in									
10%iger Essigsäure .	—	—	—	(—)	(+)	+	+	+	+
20%iger Essigsäure .	—	—	—	—	(—)	(+)	+	+	+

M. Shinagawa, J. Takanaka, Y. Kiso, A. Tsukiji und Y. Matama[1] stellten Versuche an über die *papierchromatographische Trennung einiger Meta- und Polyphosphate* unter Verwendung von mit ^{32}P markierten Präparaten. Die Chromatogramme wurden aufsteigend auf Toyo Rosi Nr. 50-Papier bei 25° C nach dem Verfahren von H. Longenecker[2] hergestellt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe eines einfachen Zählgerätes, an dem die Streifen vorbeigeführt wurden. Von den verwendeten Lösungsmitteln n-Butanol: H_2O: 11 n NH_4OH, 8:1:1; Gemischen von Pyridin-Wasser) ergab das Gemisch Pyridin-Wasser (1:1) die besten Resultate. Trimetaphosphat und Grahamsches Salz (von den Verff. noch „Hexametaphosphat" genannt) konnten von Ortho-, Pyro- und Tri(poly)phosphat getrennt werden. Die Trennung der letzten drei untereinander gelang aber nicht[3]. — Die Verwendung von radioaktiv markierten Substanzen kann auch zur einfachen Feststellung von Verunreinigungen in synthetisierten Phosphaten dienen. Die R_f-Werte nehmen bei kettenförmigen Phosphaten mit zunehmender Zahl von Phosphoratomen ab, während Trimetaphosphat mit seiner Ringstruktur einen größeren R_f-Wert besitzt als die anderen Phosphate.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 565—567 (1955). Univ. Hiroshima (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **21**, 1402 (1949); vgl. diese Z. **135**, 55 (1952).

[3] Vollkommenere papierchromatographische Trennungsverfahren, vgl. diese Z. **149**, 278—287 (1956); **152**, 287 (1956).

In einer weiteren Mitteilung zeigen M. Shinagawa, J. Takanaka, Y. Kiso, A. Tsukiji und Y. Matama[1], daß auch eine papierelektrophoretische Trennung möglich ist. Als Elektrolytlösung verwenden sie vor allem 0,1 m Ammoniumacetatlösung. Unter diesen Bedingungen wandert Trimetaphosphat am schnellsten und kann von den übrigen Phosphaten abgetrennt werden[2]. — Die Autoren empfehlen eine neue Anfärbemethode für die Phosphatflecke: Sie sprühen zuerst 0,01—0,005 m Eisen(III)-lösung und dann 0,01—0,05 m Cyanoferrat(II)-lösung auf. Auf dem Papier bildet sich Berliner Blau außer an den Phosphatflecken, die ungefärbt oder in anderen Farben erscheinen.

E. J. Griffith[3] gibt eine Methode an, um die *Hydrolyse der kondensierten Phosphate zu Orthophosphat* (Monophosphat) zu beschleunigen, die für die Bestimmung des Gesamt-P_2O_5-Gehaltes bei der titrimetrischen Untersuchung von Phosphatgemischen[4] notwendig ist: 0,5 g der zu untersuchenden Substanz werden mit 50 ml H_2O und 10 ml konz. Salzsäure übergossen. Nach Zugabe von 1 g KCl wird vorsichtig zur Trockene eingedampft. Dann wird die Probe auf 50 ml gelöst und titriert. — Der Zusatz von Alkalichlorid verhindert die Rekondensation des Orthophosphats während des Eindampfens zur Trockne. W. Dewald

Arsen. Die klassische Bestimmung von arseniger Säure mit Cer(IV)-Sulfat und Osmiumtetroxyd als Katalysator ist von N. H. Furman und A. J. Fenton jr.[5] in der Weise modifiziert worden, daß *Mikrogrammengen* As^{III} *mit coulometrisch erzeugtem* Ce^{IV} titriert werden können. Der Verlauf der Titration wird *photometrisch* bei 320 mμ (Maximum der Ce^{IV}-Absorption; die übrigen Bestandteile der Lösung absorbieren bei dieser Wellenlänge nicht) verfolgt und der Endpunkt in der Absorption-Zeit-Kurve graphisch gefunden (verkehrte L-Kurve). Infolge Vorhandenseins langsam oxydierbarer Verunreinigungen in den verwendeten Lösungen ergeben sich nicht reproduzierbare Blindwerte. Um diese zu eliminieren, wird Ce^{IV} bis zu einer bestimmten Absorption erzeugt (wobei die Verunreinigungen abreagieren), dann ein Überschuß arseniger Säure hinzugefügt und dieser zurücktitriert. Wenn man nun die Strom-Zeit-Werte zwischen dem Endpunkt für Blindwert + Überschuß arseniger Säure und dem der folgenden Bestimmung integriert, erhält man gute Ergebnisse. (Nach den mitgeteilten Analysenergebnissen von 58—932 μg As liegt der absolute Fehler bei etwa 1 μg.) Auf diese Weise können hintereinander sechs bis sieben 2 ml-Proben in derselben Generatorlösung bestimmt werden. — *Apparatur.* Der benutzte Generatorstromkreis ist ähnlich dem von W. D. Cooke und Mitarb.[6] beschriebenen. Als konstante Stromquelle dient eine Reihe von Radiobatterien. Für die spektrophotometrischen Messungen wird ein Beckman DU Spektrophotometer verwendet. Die Titrationszelle, die identisch mit der von C. E. Bricker und P. B. Sweetser[7] ist, wird durch eine mit Schlitz versehene Filzhülle vor Streulicht geschützt. Die Generatoranode besteht aus einem 2×2 cm Pt-Ir-Blech mit 10% Ir; die isolierte Kathode ist eine Pb-Amalgam/$PbSO_4$, 1 n H_2SO_4-Halbzelle. — *Ausführung.* Man bringt etwa 50 ml gesättigte Lösung von

[1] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 568—569 (1955).

[2] Vollkommenere elektrophoretische Trennungsverfahren, vgl. Sansoni, B., u. R. Klement: Angew. Chemie **66**, 598 (1954); vgl. diese Z. **149**, 286 (1956).

[3] Analyt. Chemistry **28**, 525—526 (1956). Monsanto Chemical Co., Dayton, Ohio.

[4] van Wazer, J. R., E. J. Griffith und J. F. McCullough: Analyt. Chemistry **26**, 1755 (1954); vgl. diese Z. **148**, 222 (1955/56).

[5] Analyt. Chemistry **28**, 515—517 (1956). Univ. Princeton, N. J. (USA).

[6] Cooke, W. D., C. N. Reilley and N. H. Furman: Analyt. Chemistry **24**, 205 (1952); vgl. diese Z. **139**, 430 (1953).

[7] Analyt. Chemistry **24**, 409 (1952); vgl. diese Z. **137**, 283 (1952/53).

$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$, p.a., in 1 n Schwefelsäure in das Titrationsgefäß, entlüftet mit N_2, erzeugt Ce^{IV} bis zu einer gewissen Absorption, fügt einen Überschuß arseniger Säure und 1—2 Tropfen 0,01 m Osmiumtetroxyd in 0,1 n Schwefelsäure hinzu, mischt gut durch und erzeugt solange Ce^{IV}, bis die Steigung der Absorption-Zeit-Kurve konstant wird. Dann wird die Probe hinzugegeben und coulometrisch titriert.

Nelly Konopik

Antimon, Wismut. Nach E. Sudô[1] eignen sich zur *photometrischen Bestimmung von Antimon oder Wismut die gefärbten Komplexe mit Antipyrin und Jodid.* Ebenso wie zur Bestimmung anderer Metalle[2] extrahiert man mit organischen Lösungsmitteln, in diesem Falle mit Chloroform, und photometriert die organische Phase. — *Arbeitsweise. Bestimmung von Antimon.* Man versetzt die Antimonlösung mit 5 ml 8 n Schwefelsäure (oder anderen Säuren, s. unten), 3 ml 5%iger wäßriger Antipyrinlösung und 2 ml 10%iger Kaliumjodidlösung, mischt und extrahiert nach 15 min mit 5 ml Chloroform. Die Messung der organischen Phase erfolgt nach einer Zeit zwischen 10 und 20 min bei 430—460 mμ. Im Bereich von 1—100 μg Antimon besteht lineare Beziehung zwischen Extinktion und Antimongehalt der Lösung. Zulässige Säurekonzentrationen bei der Bestimmung sind 2—5 n Schwefel-, 1—2,5 n Salz-, oder 1,5—4,5 n Salpetersäure. Die Antimonbestimmung wird gestört durch Cu, Al, Ba, Ca, Ni, Co, Fe, Cr, Ag und As^V; keine Störung verursachen Hg, Sn^{II} und As^{III}. — *Bestimmung von Wismut.* Man versetzt die Bi-Lösung mit 5 ml 3 n Schwefelsäure (oder anderen Säuren, s. unten), 2 ml 5%iger Antipyrinlösung sowie 1 ml 10%iger Kaliumjodidlösung, mischt und läßt 10 min stehen. Dann erfolgt die Extraktion mit 5 ml Chloroform. Nach Wartezeiten zwischen 8 und 30 min photometriert man bei Wellenlängen von 345 bis 500 mμ und kann 1—50 μg Wismut bestimmen. Die Acidität bei der Extraktion kann 0,5—1 n Schwefel-, 0,4—0,7 n Salz- oder 0,2—0,9 n Salpetersäure betragen. Es stören Cu, Fe, As^V, Cd und Al, dagegen stören nicht Co, Ni, As^{III}, Ca, Cr und Zn.

A. Kurtenacker

Zur Beseitigung der Störung durch Arsen bei der polarographischen Bestimmung von Antimon und Zinn in schwefelsaurer Lösung gehen G. Packman und G. F. Reynolds[3] davon aus, daß dreiwertiges Arsen neben dreiwertigem Antimon nicht zum fünfwertigen Arsen oxydiert werden kann, daß aber der Arsengehalt (2—50 μg/ml) herauskorrigiert werden kann, wenn der Diffusionsstrom —0,25 V vom Fußpunkt der verfälschten Antimonstufe entfernt bis zu diesem Fußpunkt zurückextrapoliert und dann die Höhe abgelesen wird. — Da dreiwertiges Arsen in 0,5 m Schwefelsäure (3 ml) mit 10 m Salzsäure (2 ml) auch die Zinnstufe überdeckt, wird nach Zusatz von 0,1 ml gesättigter Kaliumchloratlösung gekocht, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist. Nach Zusatz von 0,1%iger Proteose-Peptonlösung (0,2 ml/10 ml) wird die Reduktionsstufe des vierwertigen Zinns bei —0,47 V analysiert. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar.

K. Cruse

Eine neue selektive und empfindliche Methode der Wismutbestimmung beruht nach M. Oosting[4] auf der *Extraktion des Brucin-Wismutjodidkomplexes* mit Chloroform und Messung seiner Extinktion bei 425 mμ. Die Bestimmung wird wenig gestört. Andernfalls kann das Wismut vorher mittels einer Diäthyldithiocarbaminatextraktion bei p_H 11 bis 12 in Gegenwart von Kaliumcyanid und Komplexon von

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **7**, 568—574 (1955). Res. Inst. for Iron, Steel and Other Metals.

[2] Sudô, E.: vgl. diese Z. **149**, 201 (1956); **150**, 375 (1956).

[3] Analyst (London) **81**, 49—52 (1956). Chemical Inspectorat, Ministry of Supply, London (England).

[4] Mikrochim. acta (Wien) **1956**, 528—534. T.N.O. Rijswijk (Holland).

nahezu allen Elementen abgetrennt werden, auch wenn diese in großem Überschuß vorhanden sind. — *Arbeitsweise.* Man löst die 10 bis 400 μg Wismut enthaltende Metallprobe unter Erwärmen in möglichst wenig Salpetersäure (D 1,2) und verdünnt die Lösung nach Auskochen nitroser Gase mit Wasser auf etwa 50 ml. Organisches Material wird mit konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt. Unter ständigem Erhitzen läßt man dann langsam 70%ige Perchlorsäure zutropfen, bis die Lösung gerade klar ist, und erhitzt weiter, bis erneut Schwefelsäurenebel auftreten. Nach Abkühlen wird mit Wasser auf etwa 50 ml verdünnt. In einem Schütteltrichter wird die erhaltene Probelösung, die 1 bis 2 n an Schwefelsäure sein soll, mit 2 ml halbgesättigter SO_2-Lösung, 3 ml 10%iger KJ-Lösung und 5 ml einer Lösung, die 1% Brucin in 25%iger Citronensäurelösung enthält, versetzt. Man schüttelt gut durch und extrahiert den gebildeten Brucin-Wismutjodidkomplex mit 5 ml-Portionen Chloroform. Die Chloroformextrakte werden durch einen Glaswollpropf im Ablaufrohr des Schütteltrichters in einen trockenen 25-ml-Meßkolben filtriert. In den meisten Fällen ist die Extraktion nach dem zweiten Male schon vollständig. Man füllt mit Chloroform zur Marke auf und mißt die Absorption der erhaltenen Lösung bei 425 mμ gegen eine Blindprobe. Bei Gegenwart geringer Mengen störender Elemente (Cd, Sn, Sb, Cu, Pb, Hg, Ag) gibt man zur sauren Lösung 2 ml 10%iges Kaliumnatriumtartrat, 2 n Natronlauge, bis die Lösung gerade alkalisch reagiert, 3 ml 2 m Sodalösung, 2 ml 2½%ige Komplexonlösung, 2 ml 2½%ige Kaliumcyanidlösung und stellt mit Natronlauge auf p_H 11—12 ein. Dann werden 5 ml einer Lösung hinzugefügt, die in 250 ml 2%iger Sodalösung 250 mg Natriumdiäthyldithiocarbaminat enthält. Anschließend wird 3mal mit jeweils 5 ml Chloroform das Wismut als Diäthylcarbaminat extrahiert[1]. Die Extrakte werden mit 25 ml 2 n Schwefelsäure erwärmt, bis alles Chloroform verdampft ist. Die verbleibende Lösung wird wie zur Bi-Bestimmung oben angegeben weiter behandelt. Bei Gegenwart größerer Mengen störender Ionen verwendet man 10%ige Lösungen von Kaliumcyanid und Komplexon. Die benötigten Mengen müssen für jeden einzelnen Fall berechnet oder bestimmt werden. Zur Orientierung kann dienen, daß zur Maskierung von 250 mg Kupfer etwa 10 ml 10%ige Kaliumcyanidlösung, von 250 mg Blei etwa 15 ml 10%ige Komplexonlösung erforderlich sind.

K. Machner

Trennung von Niob und Tantal. Nach E. Brunin, J. Eeckhout und J. Gillis[2] lassen sich Niob und Tantal *elektrophoretisch* trennen, wenn auf Papierstreifen von 42 × 3 cm Größe (Whatman Nr. 1) in einer feuchten Kammer gearbeitet wird, in der der Streifen horizontal in einer Länge von 30 cm aufliegt, während die Enden in Tröge tauchen, die mit Pufferlösung gefüllt und mittels Diaphragmen mit den Elektrodenräumen verbunden sind. Auf den mit Pufferlösung angefeuchteten Streifen werden etwa 40 μl Probelösung, 10— 50 μg jeden Elementes enthaltend, strichförmig aufgebracht. Aus Messungen in verschiedenen Pufferlösungen geht hervor, daß optimale Trennung in Citronensäure-, Kaliumcitratpufferlösung der Ionenstärke 0,4 bei einem p_H-Wert von 3,2—3,4 erhalten wird (Elektrolyse mit 200 V entpr. 4 Milliamp.). Nach eingehender Untersuchung der Einflüsse von Elektroosmose, Strom- und Ionenstärke sowie Potentialabfall im Streifen und Ort der Substanzaufgabe wird ermittelt, daß am besten ein Start auf der Kathodenseite (11 cm vom Zentrum entfernt) gewählt und 8 Std elektrolysiert wird, um vollständige Trennung zu erzielen. Die Niobzonen werden mit Pyrogallol gefärbt, das verwendete Isotop ^{182}Ta wird radiochemisch nachgewiesen. Zur quantitativen Bestimmung kann das gefärbte Niob mit einer Natriumsulfit-

[1] Bode, H.: diese Z. **143**, 182 (1954).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 74—88 (1956). Univ. Gent (Belgien).

Pufferlösung eluiert und spektralphotometrisch bei 365 mμ bestimmt werden. Die Beweglichkeit der Ionen wird zu $u_{Ta} = 0{,}89 \cdot 10^{-4}$ und $u_{Nb} = 1{,}27 \cdot 10^{-4}\,cm^2\,V^{-1}\,sec^{-1}$ bestimmt. K. Cruse

Über eine neue gasanalytische Bestimmungsmethode von Sauerstoff und Stickstoffoxyden berichten E. Schulek und E. Pungor[1]. Die abgemessene, O_2 oder NO enthaltende Gasmenge wird bei 200 –250° C über MnO geleitet; die dabei gebildeten höheren Manganoxyde werden jodometrisch titriert. N_2O_3 und NO_2 werden erst mit Jod-Ionen zu NO reduziert und dieses dann mit Manganoxyd zersetzt. N_2O wird bei 700—800° C zerlegt und kann dann ebenfalls ermittelt werden. Zur Mikrobestimmung sehr kleiner Sauerstoffmengen läßt man das Gas auf eine Aufschlämmung von frisch gefälltem $Mn(OH)_2$ einwirken und titriert dann ebenfalls jodometrisch. — *Ausführung. Makrobestimmung.* Durch die Apparatur läßt man zunächst Stickstoff strömen, der mit einer 2%igen Lösung von $Na_2S_2O_4$ in 2%iger Natronlauge gereinigt und dann durch ein auf 250° C erhitztes, mit einer Mischung auf 15% $MnCO_3$ und Glasgranulat gefülltes Quarzrohr geleitet wird. Das Gas geht dann durch 25 ml 5%ige Salzsäure und 5 ml 5%ige KJ-Lösung, die 5—6 Tr. 1%ige Stärkelösung enthält. Durch einen nun folgenden Dreiwegehahn kann man eine abgemessene Menge des zu untersuchenden Gases zumischen, welches dann durch ein weiteres, auf 200—250° C geheiztes Quarzrohr mit $MnCO_3$-Glasgrieß fließt und zum Schluß durch 100 ml 0,1 n Salzsäure geleitet wird. Nach dem Abkühlen drückt man die 5%ige Salzsäure mit N_2 in die KJ-Lösung und dann das ganze Gemisch durch das Reaktionsrohr in die vorgelegte 0,1 n Salzsäure, spült schließlich die ganze Rohrfüllung in die Salzsäure und titriert mit 0,01—0,1 n Thiosulfatlösung. — *Bei der Mikrobestimmung von Sauerstoff* wird an Stelle des Quarzrohres ein 250 ml-Glaskolben eingebaut. In diesem Kolben erhitzt man 20 ml einer 5%igen Lösung von $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ + 20 ml Wasser im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zum Sieden. Nach dem Abkühlen saugt man das Probegas durch das Vakuum in den Glaskolben und anschließend 1 n Natronlauge, die 5% KJ und Stärkelösung enthält. Dann läßt man Salzsäure zufließen, wobei sich die Hydroxyde lösen und Jod ausgeschieden wird, welches man mit 0,01 n Thiosulfatlösung titriert. — Die Bestimmung der Stickstoffoxyde erfolgt mit den sinngemäßen Abänderungen der Apparatur. G. Denk

Kleine Mengen Schwefel, die in Form von *Sulfid, Sulfit, Rhodanid, Thioharnstoff, Cystin oder Allylisothiocyanat* vorliegen, lassen sich nach F. Čůta, M. Hejtmánek und Z. Kučera[2] bestimmen, indem man mit Aluminium und Säure zu H_2S reduziert, diesen in citronensäurehaltiger Bleilösung auffängt und die entstandene kolloide Bleisulfidlösung photometriert. Unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift sind die Eichkurven im Bereich 0 bis 40 μg Schwefel Gerade. Sie fallen aber für gleiche Schwefelgehalte nicht zusammen, weil die Reduktion zu H_2S nicht quantitativ erfolgt. Sie beträgt etwa 98% bei Thioharnstoff, 91% bei SCN^-, 80% bei SO_3^{2-}, 76% bei Cystin und 40% bei Allylisothiocyanat. Da aber alle Bestimmungen mit Abweichungen von etwa 7% vom Mittelwert reproduzierbar sind, ist das Verfahren bei Verwendung von besonderen Eichkurven für jede Verbindung zu quantitativen Bestimmungen geeignet. 3 μg Schwefel lassen sich noch bestimmen. Für Thiosulfatschwefel werden keine brauchbaren Werte erhalten. — *Ausführung.* Die zu prüfende Lösung wird in einem 100 ml fassenden Erlenmeyer-Kolben im Wasserstoffstrom mit 2 Aluminiumblechstückchen (1 × 4 cm) und verdünnter Salzsäure versetzt. Die entweichenden Gase werden durch ein mit 1 ml Absorptionslösung

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1120—1135. Univ. Budapest.

[2] Chem. Listy **50**, 370—372 (1956) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun **21**, 886—889 (1956). Hochschule f. Chemie, Prag.

nach C. L. Luke[1] [5 g $Pb(NO_3)_2$ + 20 g Citronensäure + Wasser auf 100 ml] und 20 ml verdünnter Ammoniaklösung beschicktes 25 ml-Kölbchen geleitet. Wenn die Farbintensität der Absorptionslösung nicht mehr zunimmt, unterbricht man den Versuch, füllt im Absorptionskölbchen mit verdünntem Ammoniak zur Marke auf, mischt und photometriert unter Verwendung von Violettfilter (Ilford Nr. 601).

A. Kurtenacker

Sulfat. F. de A. Bosch-Ariño und M. Peris-Gómez[2] beschreiben eine Bestimmungsmethode, bei welcher das Sulfat mit einem Überschuß an Bariumchlorid gefällt und der in Lösung verbliebene Bariumrest nach dem früher angegebenen Verfahren jodometrisch bestimmt wird[3]. Störend wirken alle Anionen, die in Wasser oder 50%igem Alkohol unlösliche Bariumsalze geben. Dazu gehören BrO_3^-, CrO_4^{2-}, SO_3^{2-}, JO_3^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, AsO_4^{3-}, BO_2^- usw., außerdem Anionen verschiedener organischer Säuren. Perchlorat ist bis zu der Menge von 0,4 mg in 5 ml Lösung zulässig. Störungen durch Metalle vgl. [3]. — *Ausführung.* Man erhitzt im 50 ml-Meßkolben 10 ml der höchstens 0,1 m Sulfatlösung zum Sieden, fällt durch tropfenweisen Zusatz von 0,1 m $BaCl_2$-Lösung, gibt noch einen Überschuß von 2 ml der Fällungslösung zu, kühlt auf 20—30° C und bestimmt, ohne den $BaSO_4$-Niederschlag abzufiltern, das in Lösung verbliebene Barium wie früher angegeben[3]. — Die mitgeteilten Analysenergebnisse stimmen mit den gravimetrisch als $BaSO_4$ erhaltenen Werten auf 0—0,6% überein. Das Verfahren wurde von den Verff. mit Erfolg zur Sulfatbestimmung in Trinkwasser, Zement und wasserlöslichen organischen Sulfaten angewandt.

Irmgard Pfitzer

Bei der heterometrischen Mikrobestimmung von Schwefelsäure erhält man nach M. Bobtelsky und J. Eisenstadter[4] auf 0—3% genaue Resultate, wenn 5 ml der auf Schwefelsäure zu untersuchenden Lösung nach Versetzen mit 1 ml 2 n Salzsäure und 5 ml Alkohol mit 0,01—0,02 m Bariumnitratlösung in 50%igem Alkohol in üblicher Weise titriert[5]. PO_4^{3-}, NO_3^-, Fe^{3+}, Cr^{3+} und K^+ stören nur, wenn ein 3fach molarer Überschuß in bezug auf SO_4^{--} vorhanden ist. Zweiwertige Kationen stören auch in 16,6fachem Überschuß nicht. Al^{3+}, Na^+, NH_4^+, Essigsäure, Citronensäure stören nicht.

R. Belcher, A. J. Nutten, E. Parry und W. I. Stephen[6] untersuchten die früher[7] empfohlene volumetrische Methode der *Sulfatbestimmung mit 4-Amino-4'-chlordiphenylhydrochlorid* genauer. Sie stellen fest, daß sich das Verfahren für die Analyse von Lösungen eignet, die 2,5—25 mg SO_4^{--} in 50 ml oder 25—100 mg SO_4^{--} in 100 ml enthalten. PO_4^{3-} stört die Bestimmung und muß vor der Sulfatbestimmung durch Fällung als $MgNH_4PO_4$ und Abfiltrieren entfernt werden. — *Sulfatbestimmung.* Man macht die Sulfatlösung die 2,5—20 mg SO_4^{2-} in 50 ml oder 20 –100 mg SO_4^{2-} in 100 ml enthält, 0,05 n salzsauer, setzt etwas Filterbrei zu und so viel 0,24%ige Reagenslösung in 0,05 n Salzsäure, daß mindestens ein 2facher Reagensüberschuß vorhanden ist und die nach der Fällung verbleibende Konzentration an Fällungsmittel mindestens 0,12%ig ist. Nach etwa 20—30 min

[1] Analyt. Chemistry **21**, 1369 (1949); vgl. diese Z. **133**, 295 (1951).

[2] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **52**, 199—206 (1956). Univ. Valencia (Spanien).

[3] Bosch-Ariño, F. de A., u. M. Peris-Gómez: An. Real. Soc. españ. Ffsica Quím., Ser. B, **52**, 187 (1956); vgl. diese Z. **154**, 142 (1956).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 186—193 (1956). Univ. Jerusalem (Israel).

[5] Vgl. u. a. diese Z. **144**, 123—126 (1955); **150**, 356 (1956).

[6] Analyst (London) **81**, 4—8 (1956). Univ. Birmingham (England).

[7] Vgl. Fußnote [1] S. 152.

filtriert man ab, wäscht wie früher beschrieben[1] mit einer gesättigten Lösung von 4-Amino-4′-chlordiphenylsulfat, und titriert mit 0,01 n Natronlauge unter Verwendung von Phenolrot und Bromthymolblau als Mischindicator[1].

K. Brodersen

Für die Bestimmung von Sulfat durch Reduktion zu Schwefelwasserstoff schlagen T. Kiba, T. Takagi, Y. Yoshimura und I. Kishi[2] eine Lösung von Zinn(II) in konz. Phosphorsäure als Reduktionsmittel vor. Die feste Probe mit 5—20 mg SO_4^{--} wird mit 6—10 ml des Zinn(II)-Phosphorsäurereagenses (s. u.) versetzt. Durch die Apparatur, die aus dem Zersetzungsgefäß und 2 Vorlagen mit Zinkacetatlösung [40 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ + 30 ml Eisessig in 1000 ml] besteht, wird CO_2 geleitet, die Reaktionsmischung langsam auf 300° C erhitzt und etwa 15 min bei dieser Temperatur gehalten. Nachdem der gesamte Schwefelwasserstoff in die Absorptionskolben gespült ist, werden 20 ml 0,02 n Jodlösung zugegeben; der Überschuß daran wird mit 0,02 n Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indicator zurücktitriert. — *Zur Darstellung der Reagenslösung* werden 300 g Orthophosphorsäure (D 1,7) durch Erhitzen auf 300° C dehydratisiert und 200 g dieser hochviscosen Lösung zu 20—80 g festem $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (je nach dem zu analysierenden Sulfat) gegeben. Um den Chlorwasserstoff zu vertreiben, wird im CO_2-Strom wieder auf 300° C erhitzt. Nach dem Erkalten unter Kohlendioxyd kann die Lösung monatelang im Exsiccator aufbewahrt werden. Sie enthält neben Zinn(II)-chlorid in geringer Menge auch phosphorige und unterphosphorige Säure. G. Denk

Molybdän. Für die schnelle und genaue Bestimmung von *Molybdän* in Koordinationsverbindungen verwendet G. H. Aylward[3] die schon von J. Thanheiser und J. Willems[4] angegebene *amperometrische Titration von Molybdat mit Bleinitrat*. Im Gegensatz zu den genannten Autoren, die bei 80° C aus äthanolischer KNO_3/Na-formiathaltiger Lösung fällten und den Endpunkt nur an dem plötzlichen, bei — 0,6 V gegen Boden-Hg gemessenen Stromanstieg erkannten, wird jedoch bei Zimmertemperatur in KCl-haltigem Acetatpuffer mit der Hg-Tropfelektrode als Indicatorelektrode bei — 0,8 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode titriert und der Endpunkt graphisch ermittelt (V-Kurve). Obwohl man bei der polarographischen Reduktion von Mo^{VI} in Acetatpuffer keine wohlausgebildeten, d. h. gut ausmeßbaren Diffusionsstromplateaus erhält, beträgt die Genauigkeit der amperometrisch gefundenen Werte im untersuchten Bereich (s. u.) im Mittel 0,4%. Die organische Substanz wird mit HNO_3 zerstört, die Lösung zur Trockene verdampft, der Rückstand gelöst und titriert. Eine Analyse dauert etwa 30 min. Phosphate, Chromate, Arsenate und Sulfate stören. — *Ausführung der Bestimmung.* Man versetzt 25 ml gelösten Rückstand, die 0,3—3,0 mg Mo als Molybdat enthalten, mit 25 ml 0,2 m CH_3COONa/0,2 m KCl/2,0 m CH_3COOH (p_H 3,5), verdrängt O_2 durch N_2 (10 min) und titriert bei — 0,8 V mit der Maßlösung [4,25 g p.a. $Pb(NO_3)_2$/l]. Nach jeder Zugabe wird 1 min mit N_2 gerührt und nach 1 min abgelesen. Nelly Konopik

M. I. Candela, E. J. Hewitt und H. M. Stevens[5] geben zur *Trennung und Bestimmung von Molybdän(VI) und Molybdän(V)* eine papierchromatographische

[1] Belcher, R., A. J. Nutten and W. I. Stephen: J. chem. Soc. (London) **1953**, 1334; Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 51; vgl. diese Z. **142**, 74 (1954); **143** 132 (1954).

[2] Bull. chem. Soc. Japan **28**, 641—644 (1955). Univ. Kanazawa (Japan).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **14**, 386—389 (1956). N. S. W. Univ. of Technology, Broadway, Sydney (Australien).

[4] Arch. Eisenhüttenwes. **13**, 73 (1939).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 66—69 (1956). Univ. Bristol, England.

Methode an, die noch jeweils 10 μg zu erfassen gestattet und bei Mengen von 50—100 μg mit einer Genauigkeit von etwa 3% arbeitet. Man verwendet als Lösungsmittel bei absteigender Chromatographie ein Gemisch aus 100 ml Wasser, 10 ml Essigsäure und 10 g Kaliumrhodanid. Die R_f-Werte betragen für Mo^{VI} 0,3—0,4 und für Mo^{V} 0,8—0,9. Zur Sichtbarmachung besprüht man mit 10%iger Zinn(II)-chloridlösung, die KSCN enthält. Bei quantitativen Bestimmungen der beiden Oxydationsstufen von Molybdän schneidet man die beiden Flecken aus, extrahiert jeweils mit 30 ml 10%iger KSCN-Lösung in 2 n Salzsäure, erhitzt die beiden Extrakte auf 40—45°C für 10 min, schüttelt jeweils nach dem Abkühlen mit 10 ml Essigester und colorimetriert die beiden Extrakte.

H. M. Stevens[1] berichtet über die *papierchromatographische Trennung der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Molybdäns in Form der Oxinate.* Während das Molybdän(VI) bei Verwendung von Whatmann-Papier Nr. 1 und Alkohol als Elutionsmittel auf dem Papierchromatogramm unbeweglich bleibt, beträgt der R_f-Wert für das Molybdän(V) 0,9—1. Jedoch läßt sich das Molybdän(V) nicht wieder quantitativ vom Papier oder einer Cellulosesäule entfernen. Molybdän(V) besitzt bei Verwendung von nachstehendem Lösungsmittelgemisch den R_f-Wert von 0,8—0,9, während Molybdän(III) hierbei nicht wandert. *Lösungsmittelgemisch.* 40 ml 10 n Salzsäure, 40 ml Wasser, 40 g Kaliumrhodanid werden mit 150 ml Äther geschüttelt; die obere Phase wird nach dem Filtrieren verwendet.

K. Brodersen

Den Nachweis von Uran mit Salicylaldoxim nimmt Gy. Almássy[2] in Gegenwart von Komplexon III vor, um störende Ionen zu tarnen. Es entsteht dabei ein rotbrauner Uranyl-Komplexon-Salicylaldoximkomplex. — *Ausführung.* 1 ml der Versuchslösung wird mit 0,5 ml n Salzsäure, 0,5 ml gesättigter Salicylaldoxim- und 1 ml gesättigter Komplexon-III-lösung vermischt. Nach 1 min wird die Lösung mit 0,5 ml konz. Ammoniak versetzt. Die uranfreie Vergleichslösung ist gelbgrün. In 1 ml Lösung können 5 μg Uran nachgewiesen werden. Sollte die Versuchslösung größere Mengen der störenden Ionen enthalten, wie z. B. bei der Untersuchung von *Kohleaschen*, muß das Uran aus salpetersaurer Lösung mit Äther extrahiert werden, doch ist auch in diesem Fall Komplexon III zur Tarnung der verbleibenden geringen Mengen Ionen und zur Herstellung des rotbraunen Komplexes nötig. In Kohleaschen fiel der Nachweis immer positiv aus, wenn der Urangehalt größer als 0,01% war.

J. Plank

Die Bestimmung von Jodat, Jodid, Jod und Cyanoferrat(II) wird von I. M. Issa und A. A. Abdul Azim[3] durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung durchgeführt. Zur Rücktitration des überschüssigen Permanganats wird eine Thallium(I)-maßlösung verwendet. Die Arbeitsweise ist dieselbe, wie sie bereits früher beschrieben worden ist[4]. Bei der Titration spielt die Gegenwart oder Abwesenheit von Ba^{++}-Ionen eine wichtige Rolle. Jod und Jodid werden von Permanganat in Gegenwart von Ba^{++}-Ionen zu Perjodat oxydiert, in ihrer Abwesenheit nur zu Jodat. Die Reaktionen verlaufen langsam. Die Oxydation von Cyanoferrat(II) mit alkalischer Permanganatlösung führt zur Bildung von Mangandioxyd. Man erreicht befriedigende Ergebnisse, wenn die Bestimmung in Gegenwart von Tellursäure in

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 126—130 (1956). Univ. Bristol (England).

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 404—406 (1955) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Physikal. Forsch. Inst. Akad. Wiss. Debrecen (Ungarn).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 217—224 (1956). Univ. Cairo (Ägypten).

[4] Issa, I. M., R. M. Issa and A. A. Abdul Azim; Anal. chim. Acta **10**, 474 (1954); vgl. diese Z. **145**, 61 (1955).

0,025—0,1 n Natronlauge erfolgt. Die einzelnen Titrationen werden potentiometrisch durchgeführt. Eine scharfe Endpunktsbestimmung erhält man nur, wenn Ba^{++}-Ionen zugegen sind. Die Oxydation der zu analysierenden Substanzen erfolgt in Gegenwart von 1 n Natronlauge und einer dem Permanganat äquivalenten Menge Ba^{++}-Ionen. Bei der Bestimmung von Jodat kommt es in Gegenwart von Ba^{++}-Ionen durch das Ausfallen von Bariumjodat zu Fehlresultaten. Daher wird die Oxydation in ihrer Abwesenheit durchgeführt und man fügt sie erst unmittelbar vor der Titration des überschüssigen Permanganats mit Thallium(I)-maßlösung hinzu. Bei der Bestimmung von Cyanoferrat(II) erhält man gute Ergebnisse, wenn die Rücktitration des Permanganatüberschusses sofort nach Mischen der Reaktionspartner erfolgt. K. Machner

Die Bestimmung von Perjodsäure in Gegenwart von Jodsäure wird von S. Hara[1] unter Verwendung von Mangansulfat maßanalytisch durchgeführt. $2\,Mn^{++} + 5\,JO_4^- + 3\,H_2O = 5\,JO_3^- + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+$. Man versetzt 80 ml der Probelösung mit Mangansulfat, fügt Schwefelsäure hinzu, bis die Lösung etwa 10 n an Säure ist, gibt noch 5 ml Phosphorsäure zu und titriert die durch Oxydation von Mangansulfat gebildete Permangansäure mit eingestellter Vanadylsulfatlösung. $MnO_4^- + 5\,VO^{++} + 11\,H_2O = 5\,VO_4^{3-} + Mn^{++} + 22\,H^+$. K. Machner

Für eine polarographische Schnellmethode zur Bestimmung geringer Kobaltgehalte neben Nickel gibt L. Meites[2] folgende Arbeitsvorschrift, die eine Modifikation der Arbeitsweise von J. I. Watters und I. M. Kolthoff[3] ist. Zwei Einwaagen von 2,5 g Nickelsalz werden mit 50 ml Wasser, 2,5 ± 0,5 g Ammoniumchlorid und etwa 10 ml konz. Ammoniak versetzt. Im 100 ml-Kölbchen werden zu einem der Gemische 2 ml gesättigte Kaliumpermanganatlösung gefügt und die Mischung einige Minuten sich selbst überlassen. Ist sämtliches Permanganat verbraucht, so erfolgt weiterer Zusatz bis die Rotfärbung bestehen bleibt. Schließlich werden zu beiden Proben 2 ml gesättigte Hydroxylammoniumsulfatlösung und 1 ml 0,2% Triton X-100 (Rohm & Haas Co., Philadelphia) zugesetzt und die Volumina zu 100 ml ergänzt. Von beiden Lösungen werden Polarogramme aufgenommen: von der oxydierten zur Bestimmung der Stufenhöhe für Kobalt (III) bei — 0,7 V, von der unbehandelten zur Bestimmung des Grundstroms, der oft durch eine kleine Kupferstufe (bei — 0,5 V) überhöht ist. Die Auswertung erfolgt dann mit Hilfe von Eichproben. As, Cd, Sb, Sn und Zn stören die Analyse nicht, ebenso wenig stören mäßige Mengen von Bi, Cu, Fe, Mn und Mo. Größere Mengen Cr und Pb können mit Bariumchlorid oder Natriumsulfat gebunden werden. Die Analysen sind bei Kobaltgehalten bis zu 0,10% auf ± 5% genau und in 15 min ausführbar. K. Cruse

Nickel. W. Nielsch und L. Giefer[4] verbessern das früher[5] beschriebene Bestimmungsverfahren dadurch, daß sie an Stelle von Dimethylglyoxim das wasserlösliche Natriumdimethylglyoxim als Fällungsmittel verwenden. Der Niederschlag wird mit Chloroform extrahiert, die Extinktion der Lösung wird wie früher mit dem Gerät Elko II, unter Benutzung von Quecksilberbrenner und Filter S 38 E gemessen. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. 5 µg Ni lassen sich noch quantitativ bestimmen. Störendes Eisen kann mit Tartrat maskiert werden. — *Verfahren.* Eine 10—130 µg Ni enthaltende Lösung wird im Schütteltrichter mit

[1] Jap. Analyst **5**, 163—164 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass.refer.) Osaka Industrial Res. Institute (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **28**, 404—406 (1956). Yale Univ., New Haven, Conn. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **21**, 1466 (1949); vgl. diese Z. **132**, 60 (1951).

[4] Mikrochim. acta (Wien) **1956**, 522—527. Riedel-de Haën AG, Seelze, Hannover.

[5] Nielsch, W.: diese Z. **140**, 267 (1953); **143**, 272 (1954).

2 ml 10%iger Natriumtartratlösung und 10 ml 5%iger wäßriger Natriumdimethylglyoximlösung versetzt und mit genau 30 ml Chloroform 1 min intensiv geschüttelt. Der Chloroformextrakt wird in ein mit 2 g wasserfreiem Na_2SO_4 beschicktes trokkenes Kölbchen abgelassen. Die Absorption wird bei 366 mμ gemessen und die Konzentration mit Hilfe von Eichkurven ermittelt. Bei Gegenwart von viel Eisen (z. B. bei der Ni-Bestimmung in Eisen) fügt man der 0,25 g Fe enthaltenden Lösung vor der Extraktion 20 ml 25%ige Natriumtartratlösung, 2 ml Ammoniak (D 0,91) und 10 ml 5%ige Natriumdimethylglyoximlösung hinzu. Um geringe gelöste Eisenmengen quantitativ aus dem Chloroformextrakt zu entfernen, schüttelt man diesen in einem 2. Schütteltrichter 1 min mit 0,5 ml Salzsäure, 5 ml Tartratlösung, 2 ml Ammoniak und 10 ml Natriumdimethylglyoximlösung. Mißt man dann den Ni-Komplex gegen eine gleichkonzentrierte, gleichbehandelte Fe-Lösung, so läßt sich das Nickel mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1% bestimmen.

Hildegard Pluskal

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Zum Nachweis von Kohlenstoff in organischem Material bei Materialprüfungen werden von F. Feigl und D. Goldstein[1] Redoxreaktionen verwertet, bei denen eine charakteristische Veränderung des jeweils verwendeten Oxydationsmittels erfolgt. Die erforderliche Oxydation wird ohne Beteiligung von Lösungsmitteln als Festkörperreaktion durch Erhitzen in der Technik der Tüpfelanalyse ausgeführt. Als geeignete Oxydationsmittel erwiesen sich Kaliumjodat (Bildung von Jodid), Molybdän(VI)-oxyd (Bildung von Molybdänblau). Die Nachweise sind viel weniger empfindlich als das Verbrennungsverfahren nach F. Emich[2], sie haben aber den Vorzug, daß Carbonate nicht stören. — *Arbeitsweise. Oxydation mit Kaliumjodat.* Eine kleine Menge der festen Substanz wird mit einigen Zentigrammen Kaliumjodat und 1—2 Tropfen Wasser verrührt und in einer Mikroeprouvette zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit etwas gepulvertem Kaliumjodat bedeckt und 5 min in einem elektrischen Heizofen auf 300—400° C erhitzt. Nach Abkühlen werden je 1 Tropfen Stärkelösung und Schwefelsäure (1 : 1) hinzugefügt. Bei Anwesenheit von Kohlenstoff in der Probe ist eine Blaufärbung zu beobachten. Weil Kaliumjodat häufig Spuren von Jodid enthält, soll ein Blindversuch mit der annähernd gleichen Menge Kaliumjodat durchgeführt werden. Bei der Prüfung einer Reihe von Verbindungen ergaben sich als Erfassungsgrenzen 1—6 μg Kohlenstoff. — *Oxydation mit Molybdänoxyd.* Man verwendet als Reaktionsgefäß ein Hartglasröhrchen (etwa 75 × 7 mm) das an einem Ende geschlossen ist. Eine kleine Menge der festen Probe wird in die Eprouvette gebracht oder ein Tropfen der Probelösung in ihr zur Trockne verdampft. Anschließend füllt man das Reaktionsgefäß bis zur Hälfte mit feingepulvertem Molybdäntrioxyd, das vorher gelinde ausgeglüht wird. Die schräggeklemmte Eprouvette wird mit einer Saugpumpe verbunden. Nachdem die Luft entfernt ist, wird für 1–2 min mit einem kleinen Bunsen-Brenner erst der obere Teil des Molybdänoxyds und dann der untere erhitzt. Bei Anwesenheit von Kohlenstoff erscheint am Berührungspunkt der Probe mit dem hellgelben Molybdänoxyd eine blaue Zone, deren Ausmaß und Farbintensität dem Kohlenstoffgehalt des Probematerials entsprechend variiert. Wenn auf Spuren organischen Materials geprüft werden soll, ist eine Blindprobe durchzuführen. Nachweisbar waren je nach Substanz 1 bis

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1317—1321. Minist. Agric. Rio de Janeiro.

[2] Diese Z. **56**, 1 (1917).

8 μg Kohlenstoff. Bei Anwendung der beschriebenen Methoden dürfen keine anorganischen reduzierenden Verbindungen zugegen sein. Sulfite, Sulfide, Eisen(II)-verbindungen usw. lassen sich leicht durch Abdampfen der Probe mit Wasserstoffperoxyd entfernen. K. Machner

Über die Verwendung von Kupfer bei der Mikro-C-H-Bestimmung berichten G. Kainz, A. Resch und F. Schöller[1], wobei sie die Ergebnisse, die sich nach jahrelangem Gebrauch des Kupfers bei Serienbestimmungen ergeben haben, eingehend erörtern. Im einzelnen werden die Bedingungen für die Oxydation organischer Substanzen im *Luft*strom sowie die Herstellung einer besonders aktiven Kupferschicht, die für eine Tagesserie von 14 Bestimmungen ausreicht, besprochen. In der Folge konnte die früher veröffentlichte Apparatur[2] weiter vereinfacht werden. — *Füllung des Verbrennungsrohres* (vgl. Abb. 1). In dem aus Quarz bestehenden Rohr befindet sich zu Beginn der Füllung eine auswechselbare Quarzhülse mit

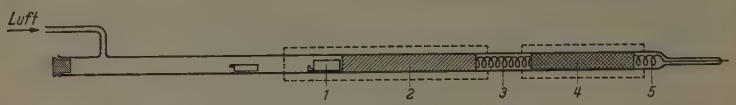


Abb. 1. Füllung des Verbrennungsrohres nach Kainz u. Mitarb.

Silberwolle (1) zur Aufnahme der Halogene und der Schwefeloxyde. Darauf folgt eine Kupferoxydschicht (2), bestehend aus einem Präparat von Korngröße 0,5 bis 0,8 mm. Dieses relativ feine Kupferoxyd erwies sich als wesentlich wirksamer als das bisher übliche „grobe, drahtförmige" Präparat. Temperatur der Schicht: 800° C. Nach einer Silberspirale (3) ist eine 7 cm lange Kupferschicht (4) angeordnet, die durch Reduktion von Kupferoxyd (Korngröße 0,5—0,8 mm) mit Wasserstoff bei 300° C hergestellt wird. Temperatur des Kupfers bei der Analyse: 450° C. Im Schnabel des Rohres, der auf 40 mm verlängert ist, befindet sich ein Silberdraht (5), um eine Kondensation von Wasser zu vermeiden. — *Arbeitsweise.* 10 min wird automatisch im Luftstrom (Strömungsgeschwindigkeit 4 ml je Minute) verbrannt. Das Nachglühen dauert 10 min, das Nachspülen weitere 10 min. Dauer der Bestimmung in Serie 30 min. Diese Zeit läßt sich durch Verwendung von 2 Garnituren Absorptionsröhrchen zur Gänze ausnützen. Die Regenerierung der verbrauchten Kupferschicht erfolgt zu Beginn oder zu Ende einer Tagesserie mittels eines Wasserstoff-Stickstoff-Gemisches (Gasometer) bei 300° C. G. Kainz

Die Elementaranalyse von perfluorierten organischen Verbindungen bereitet wegen deren großer Hitzebeständigkeit erhebliche Schwierigkeiten. C. A. Rush, S. S. Cruikshank und E. H. J. H. Rhodes[3] haben eine Rohrfüllung gefunden, mit welcher die Mikroanalyse solcher Verbindungen bei Benutzung normaler Verbrennungsrohre und Anwendung von Temperaturen bis zu höchstens 1000° C zu richtigen *C- und H-Werten* führt. Entscheidend ist eine Füllung mit 3 $MgO \cdot Al_2O_3$, welches durch Fällen einer äquimolaren Lösung von Magnesium- und Aluminiumchlorid mit Ammoniak, Trocknen des Fällungsproduktes bei 150° C (über Nacht), zweistündiges Glühen bei 1000° C und Mahlen auf eine Korngröße von 0,5—2 mm gewonnen wird. Man beschickt das Verbrennungsrohr in folgender Weise und er-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 850—857. II. Chem. Univ. Labor., Wien.

[2] Kainz, G.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **35**, 569 (1950); **39**, 166 (1952); vgl. diese Z. **134**, 368 (1952); **140**, 296 (1953).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 858—862. Army Chemical Center, Maryland.

hitzt die einzelnen Teile auf die folgenden Temperaturen: (1) 5 cm Ag, 950° C; (2) 16 cm 3 $MgO \cdot Al_2O_3$ + 2 cm Ag, 950° C; (3) 4 cm Ag + 4 cm Pb_2O_3 450° C; (4) 3 cm Ag + 2 cm PbO_2 + 3 cm Ag, 180° C. Die Abschnitte (1), (2), (3) und (4) besitzen getrennte elektrische Heizkörper. Man arbeitet mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 8 ml Sauerstoff je Minute und betreibt den beweglichen Heizkörper für die Analysenprobe mit einer Temperatur von 950—1000° C. Als Testsubstanzen eignen sich Perfluordibutyläther, $(C_4F_9)_2O$, und der cyclische Äther $C_8F_{16}O$. — *Fluor* bestimmt man am besten durch Schmelzen der Substanz mit 0,5 g metallischem Natrium in einer Halbmikro-Peroxydbombe mit Blei- oder Kupferdichtung, wobei man die Reaktion durch kurzes Erhitzen (20 sec) des Unterteils der Bombe mit einem Sauerstoffgebläse auf helle Rotglut einleitet. Nach dem Erkalten setzt man das überschüssige Na-Metall mit 20 ml Äthanol um, fügt 30 ml Wasser hinzu, filtriert, neutralisiert, puffert und titriert auf bekannte Weise das Fluor-Ion mit 0,02 m Thoriumnitratlösung. Ist Phosphor anwesend, so trennt man das Fluor vorher durch Destillieren ab. Metalle (außer Na) entfernt man durch Ionenaustausch. — Die übrigen *Halogene* sowie *Phosphor* und *Schwefel* bestimmt man nach CARIUS-Aufschluß mit Salpetersäure. — Zur *Stickstoff*bestimmung versagt der KJELDAHL-Aufschluß; die normale Verbrennung nach DUMAS bei 800° C im festen und 900° C im beweglichen Heizkörper führt jedoch zu richtigen Ergebnissen. — Die *Sauerstoff*bestimmung nach UNTERZAUCHER liefert bisher noch viel zu hohe Werte. F. NEUMANN

Über das Schnellverfahren zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogenen, Schwefel und Stickstoff nach R. BELCHER, G. INGRAM und Mitarb.[1] berichtet G. INGRAM[2] zusammenfassend. Der Sauerstoff, der zur Reinigung auf 700° C erhitzt und dann getrocknet wird, tritt seitlich in die Verbrennungsapparatur aus Quarz ein. Im waagrechten Rohrstück wird die Substanz verflüchtigt und im eigentlichen Verbrennungsrohr, welches senkrecht steht, bei 900° C verbrannt. Durch Querwände wird in diesem Rohrteil eine innige Mischung der Gase mit Sauerstoff und damit eine sehr rasche und vollständige Verbrennung auch ohne Katalysator erreicht. Halogene und Schwefel werden durch Silber, nitrose Gase mit MnO_2 zurückgehalten. CO_2 und H_2O werden wie üblich aufgefangen und gewogen. Bei einer Einwaage von 3—5 mg dauert die Analyse etwa 30 min. — In einer ähnlichen Apparatur werden auch Halogene und Schwefel verbrannt. Die Halogene werden in neutraler Wasserstoffperoxydlösung aufgefangen und dann mit 0,01 n Natronlauge titriert. Bei Anwesenheit anderer Säuren wird die Lösung mit 0,01 n Natronlauge neutralisiert und das mit Quecksilberoxycyanid nach der Gleichung $HgOHCN + NaCl = HgClCN + NaOH$ freigesetzte Alkali mit 0,01 n Schwefelsäure gegen einen Mischindicator aus Methylrot und Methylenblau titriert. Für kleine Mengen Chlor oder Brom ist die potentiometrische Titration mit 0,01 n Silbernitratlösung geeignet. Geringe Mengen Brom können auch mit konz. H_2O_2 zu Bromat oxydiert und dann jodometrisch bestimmt werden. Jod wird in Alkalilauge absorbiert, mit Brom zu Jodat oxydiert und dann ebenfalls jodometrisch titriert. — Schwefelhaltige Verbrennungsgase werden in eine Wasserstoffperoxydlösung geleitet. Die gebildete Schwefelsäure wird alkalimetrisch ermittelt. Wenn andere Säuren dabei sind, wird das Sulfat mit 4-Amino-4′-chlordiphenylhydrochlorid gefällt, filtriert und dann der Rückstand mit Wasser gekocht und mit 0,02 n Alkalilauge titriert. Die Schwefeloxyde können auch bei 450—480° C auf Silber niedergeschlagen werden. Das gebildete Silbersulfat wird mit Wasser gelöst und

[1] Vgl. diese Z. **134**, 367, 368 (1951/52); **135**, 73 (1952); **142**, 71, 74, 75 (1954); **145**, 363 (1955).

[2] Chem. and Ind. **1956**, 103—107. Courtaulds Ltd., Berks. (England).

mit Natriumchloridlösung titriert. — Zur Bestimmung von Stickstoff werden die Verbrennungsgase bei 650°C über Kupfer geleitet und dann im Nitrometer aufgefangen. G. DENK

Bestimmung von Stickstoff. S. L. JONES und N. R. TRENNER[1] verbinden die von W. KIRSTEN[2] veröffentlichte statische Verbrennungsmethode mit der von GROSSE und Mitarb.[3] angegebenen Isotopenverdünnungsmethode zu einem neuen Bestimmungsverfahren für Stickstoff in Präparaten von 1 mg oder weniger. Dazu werden zunächst das Präparat und die ^{15}N enthaltende Verbindung in einer Quarzampulle, in welcher sich 100 mg CuO befinden, im Verlauf von 1 Std bei 775 bis 800°C verbrannt. Anschließend wird die Ampulle in einem näher beschriebenen Öffner zerbrochen, das Gas in ein Massenspektrometer übergeführt und das Isotopen-Verhältnis von $^{14}N/^{15}N$ bestimmt. Als Tracer-Verbindung wird Benzoesäureamid mit 62 Atom-% ^{15}N benutzt. Der Fehler der Bestimmung ist $\pm$ 3%, wobei 2% auf die Wägefehler, 0,5 auf die Bestimmung des Isotopenverhältnisses und die restlichen 0,5% auf Verunreinigungen des CuO usw. entfallen. Einzelheiten auch über die Berechnung und Beleganalysen sind im Original enthalten. H. MÜNZEL

Bestimmung von Phosphor. Eine apparative und methodische Verbesserung der photometrischen Phosphorbestimmung in organischen Substanzen und Wässern beschreiben M. TANAKA und S. KANAMORI[4]. Der Reaktionskolben ist birnenförmig ausgezogen; am Boden befindet sich ein offenes Glasröhrchen, um das lästige Stoßen zu vermeiden. Als Aufsatz dient ein etwa 20 cm langes Glasrohr, in das ein Kühlfinger eingeführt ist. — Zur *Ausführung* der Analyse gibt man zu der zu untersuchenden Substanz 2 ml konz. Schwefelsäure, 5 mg Eisen(III)-chlorid (in Lösung) und 0,2 ml Perchlorsäure. Man erhitzt 2 Std zur Zerstörung der organischen Substanz, kühlt ab, verdünnt auf 70 ml und neutralisiert mit 4 n Ammoniaklösung gegen Bromkresolpurpur. Das ausgefällte Fe $(OH)_3$ wird filtriert und in 15 ml 1 n Schwefelsäure gelöst. Man fügt dann 1 ml 2%iger Ammoniummolybdatlösung und 1 ml 0,5%iger Hydrazinsulfatlösung hinzu und füllt auf 25 ml auf. Man erwärmt 30 min auf dem Wasserbad und mißt nach dem Abkühlen die Extinktion bei 840 oder 700 mμ. Die Verwendung von Eisen(III)-Ionen hat nach den Angaben der Verff. zwei Vorteile: Erstens wird der Aufschluß der organischen Substanz beschleunigt, zweitens zeigt die Eichkurve einen geradlinigen Verlauf zum Unterschied von den Proben, die ohne Ausfällung der Phosphate mit Eisen(III) gewonnen wurden. H. SPECKER

Die Kohlekontaktrohre bei der Sauerstoffbestimmung nach UNTERZAUCHER sollen, wie W. SCHÖNIGER[5] berichtet, nach etwa 600 durchgeführten Analysen ausgewechselt werden, da sich sonst leicht Unterwerte für den Sauerstoff ergeben. Als Grund dafür wurde festgestellt, daß bei der hohen Temperatur von 1120°C, der die Kontaktrohre während der Analyse ausgesetzt sind, innerhalb längerer Zeit eine teilweise Kristallisation (Graphitierung) des Gasrusses eintritt, der damit an Wirksamkeit einbüßt. K. BRODERSEN

Mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen. W. SCHÖNIGER[6] hat sein früher beschriebenes Schnell-

[1] Analyt. Chemistry **28**, 387—390 (1956). Merck & Co., Inc., Rahway, N. J. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 1097 (1954); vgl. diese Z. **145**, 352 (1955).

[3] GROSSE, A. V., S. G. HINDIN und A. D. KIRSHENBAUM: Analyt. Chemistry **21**, 386 (1949); vgl. diese Z. **131**, 380 (1950).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 263—265 (1956). Univ. Nagoya (Japan).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 863—868. Sandoz A. G. Basel (Schweiz).

[6] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 869—876. Sandoz A. G. Basel (Schweiz).

verfahren der Halogenbestimmung[1] in Einzelheiten verbessert und auch zur Schwefelbestimmung angewandt. An Stelle der früher benutzten, bald spröd werdenden Platindrähte zum Halten der Probe wird jetzt ein Platinnetz empfohlen. Für die *Brom*bestimmung wird das früher verwendete acidimetrische Verfahren durch die jodometrische Methode ersetzt[2]. Die Bestimmung von *Fluor* erfolgt in der gegen Bromthymolblau neutralisierten Lösung (p_H 5—6) durch Titration mit 0,01 n Cer(III)-chloridlösung[3]. Die *Schwefelbestimmung* kann in N-freien Substanzen einfach erfolgen, indem man die Verbrennungsprodukte in Wasser absorbiert, das einige Tropfen Perhydrol enthält, und dann die entstandene Schwefelsäure mit 0,01 n Natronlauge titriert. In Cl- oder Br-haltigen, N-freien Substanzen absorbiert man ebenso, bestimmt dann einerseits die Gesamtacidität mit der Lauge, andererseits das Halogen mit Quecksilberoxycyanidlösung[1] und findet die Schwefelsäure aus der Differenz. Für Proben, die auch Stickstoff enthalten, dient die folgende komplexometrische Methode: Man absorbiert die Verbrennungsprodukte in 5 ml 1 n Natronlauge, die mit 3 Tropfen Perhydrol versetzt wurden, kocht zur Zerstörung von H_2O_2, säuert mit 7 ml 1 n Salzsäure an, kocht auf und versetzt mit 10 ml 0,01 n $BaCl_2$-Lösung und einigen Millilitern Alkohol. Nach 30 min Stehen auf dem Wasserbade kühlt man, gibt 10 ml 0,01 m Komplexon III-lösung zu, bringt mit konz. Ammoniak auf ungefähr p_H 11, setzt 0,3 ml Metallphthalein-Indicator zu, bringt mit Alkohol auf das doppelte Volumen (80—100 ml) und titriert mit 0,01 m $BaCl_2$-Lösung bis zum Farbumschlag von schwach Grün auf Grau bzw. Hellblau. — *Metallphthaleinindicator:* 0,18 g Kresolphthalein-bis-methyliminodiessigsäure und 0,02 g Naphtholgrün (Schultz-Tab. Nr. 5) werden mit einigen Tropfen konz. Ammoniak versetzt und mit bidest. Wasser auf 100 ml verdünnt. Die Lösung ist nur einige Wochen haltbar. K. Brodersen

Fluor. *Über die Mikrobestimmung des Fluors in organischen Substanzen* berichten G. Kainz und F. Schöller[4]. Der Aufschluß der organischen Probe erfolgt mit Kalium im geschlossenen Glasröhrchen, eine Methode, die die Verff. bereits bei Bestimmung der übrigen Halogene[5] erprobt haben. Das erhaltene Fluorid kann bei Einhaltung gewisser Bedingungen direkt in der Aufschlußlösung mit Thoriumnitrat titriert werden, so daß sich die sonst übliche Destillation aus perchlorsaurer Lösung erübrigt. Metalle, die mit Fluorid Komplexe oder schwer lösliche Verbindungen bilden, dürfen nicht anwesend sein. — *Arbeitsweise.* Die zum Aufschluß verwendeten Glasröhrchen aus Jenaer Glas werden zur Entfernung eines etwaigen Fluoridblindwertes mit Salzsäure ausgekocht. Nach Einbringen von 3—5 mg Fluorsubstanz sowie eines Kaliumstückes (etwa 50—60 mg) wird das Röhrchen zugeschmolzen und der Aufschluß manuell über einer Mikroflamme in 2—3 min durchgeführt. Zur Aufarbeitung bricht man das Röhrchen entzwei und behandelt es im Erlenmeyer-Kolben mit 2 ml Methanol. Nach Zugabe von 5 ml Wasser filtriert man die in reichlicher Menge gebildete Aufschlußkohle über ein Schnellfilter (Cellulosepulver-Watte) ab. Das Filtrat wird sodann annähernd mit 10%iger Perchlorsäure gegen Alizarin (0,5 ml 0,05%ige wäßrige Lösung) neutralisiert. Die genaue p_H-Einstellung auf 3,3, die als besonders wesentlich erachtet wird, erfolgt mit 2 ml

[1] Schöniger, W.: Mikrochim. Acta **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956).
[2] Kainz, G.: Mikrochemie (Wien) **38**, 124 (1951); vgl. diese Z. **135**, 452 (1952).
[3] Brunisholz, G., u. J. Michod: Helv. chim. Acta **37**, 598 (1954); vgl. diese Z. **144**, 386 (1955).
[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 843—849. II. Chem. Univ. Labor, Wien.
[5] Kainz, G., u. Mitarb.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **35**, 466 (1950); **38**, 124 (1951); **39**, 1 (1952); vgl. diese Z. **134**, 378 (1952); **135**, 452 (1952); **138**, 285 (1953).

Glycin-Perchlorsäure-Puffer (6,7 g Glycin + 11 g Natriumperchlorat + 11 ml 1 n Perchlorsäure, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt). Zur besseren Erkennung des Umschlagspunktes setzt man noch Wasser- oder Chinablau (0,01%ige wäßrige Lösung, 0,2 ml) zu und titriert mit 0,02 n Thoriumnitratlösung. Die Stellung der Thoriumnitratlösung erfolgt gegen Natriumfluorid. In Anlehnung an die Bedingungen nach Aufschluß werden jedoch 0,15 g Kaliumsalz zugesetzt, da gefunden wurde, daß Kaliumsalze den Äquivalenzpunkt der Titration etwas verschieben. In Serie dauert die Bestimmung 20 min. Die Fehlergrenze beträgt ± 0,4%.

G. Kainz

Zur Bestimmung des Fluorgehaltes organischer Fluorverbindungen im Halbmikro-Maßstab führen C. Eger und A. Yarden[1] zunächst einen Natriumperoxydaufschluß in einer elektrisch zündbaren, dem Halbmikromaßstab angepaßten Bombe von 8 ml Inhalt durch. Zur Zündung wird der elektrische Teil der 22 ml-Parr-Bombe[2] verwendet. Das gebildete Fluorid wird nach Entfernung der überschüssigen Natronlauge durch Kationenaustausch (H-Form) mit Thoriumnitratlösung gegen alizarinsulfonsaures Natrium titriert. Für aliphatische sowie aromatische Fluorverbindungen beträgt der mittlere Fehler 0,6%. Die Anwesenheit von Phosphor in organischen Verbindungen stört. — *Arbeitsvorschrift.* 20—60 mg Substanz, entsprechend 2,5—7,5 mg Fluor, werden mit rund 150 mg gepulvertem Rohrzucker, 4 g Natriumperoxyd und bis zu 200 mg Kaliumperchlorat — mit Ausnahme bei gleichzeitiger Chlorbestimmung — vermengt. Auf die Mischung gibt man einige Kristalle Rohrzucker. Flüssige Substanzen werden wie üblich in Gelatinekapseln eingewogen, wobei 200 mg an brennbarer Substanz (einschl. Kapsel) nicht überschritten werden dürfen. Nach dem Aufschluß löst man die Schmelze in etwa 50 ml Wasser, filtriert und läßt die Lösung aus einem Tropftrichter durch eine Austauschersäule (mit Lauge nicht bzw. wenig quellender Kationenaustauscher in H-Form z. B. Amberlite EX-100) laufen (35 Tropfen/min). Man vermeidet Flüssigkeitsansammlung über der Harzschicht. Die Austauschersäule (30×500 mm) ist am unteren Ende verengt und mündet in einer Spitze. Innen, sowie an der Außenseite der Spitze ist sie mit Paraffin überzogen; (Füllung ungefähr 115 g Austauscher in H-Form). Man läßt die den Austauscher passierende Lösung samt Waschwasser in eine Vorlage von 10 ml 0,2 n Natriumhydroxydlösung + 2 Tr. Phenolphthaleinlösung in einem 250 ml Meßkolben eintropfen, ohne daß die Lösung vor der Neutralisation mit Glas in Berührung kommt. 10 ml, entsprechend 0,1—0,3 mg Fluor, werden mit 0,2 ml Indicatorlösung (50 mg alizarinsulfonsaures Natrium/100 ml) und 0,1 n Salzsäure bis zum Umschlag von Rot nach Gelb versetzt; man fügt 10 ml Äthylalkohol und 2 ml Pufferlösung zu (8,2 g Natriumacetat/100 ml Wasser mit 1 m Essigsäure auf p_H 3,55 eingestellt) und titriert mit beiläufig 0,018 n Thoriumnitratlösung (5 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$/2 l Wasser) von Orange nach Rot. Die Berechnung erfolgt an Hand einer mit bekannten Mengen Natriumfluorid erstellten Eichung. Der Austauscher wird nach jeder Analyse mit 5%iger Schwefelsäure regeneriert, wobei sich folgende Vorrichtung bewährt: Eine 1Liter-Standflasche wird mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr von etwa 10 cm Länge führt. Die Flasche wird, von einem Ring gehalten, mit der Öffnung nach unten so über der Austauschersäule angebracht, daß ein Teil des Glasrohres im Raum über dem Harz endet. Dadurch wird ein Überlaufen vermieden.

K. Gassner

[1] Analyt. Chemistry 28, 512—514 (1956). Ministry of Defence, Tel-Aviv (Israel).

[2] Parr Instrument Co., Moline (Ill.), Peroxyde Bomb, Apparatus and Methods, Parr Manual 121, (1950).